N° d'Enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 8239

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VII

par

Manfred Charles RAU

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Sujet de la Thèse : RÉACTION DE BROMATION : CARACTÉRISATION DES INTERMÉDIAIRES IONIQUES.

Soutenue le 8 Mai 1973 devant la Commission d'Examen

MM. J.E. DUBOIS — *Président*
J. RIGAUDY, F. GARNIER, R. GANGNEUX — *Examinateurs*

N° d'Enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 8239

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VII

par

Manfred Charles RAU

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Sujet de la Thèse : RÉACTION DE BROMATION : CARACTÉRISATION DES INTERMÉDIAIRES IONIQUES.

Soutenue le 8 Mai 1973 devant la Commission d'Examen

MM. J.E. DUBOIS — *Président*
J. RIGAUDY, F. GARNIER, R. GANGNEUX — *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

- A la mémoire de Pierre ALCAIS,

qui a guidé mes premiers travaux dans le laboratoire de Chimie Organique Physique dirigé par Monsieur le Professeur J.E. DUBOIS, les a suivis, soutenus et discutés jusqu'a leur terme.

Il m'est douloureux de ressentir son absence.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552722_0018

Je remercie Monsieur le Professeur J.E. DUBOIS pour l'esprit critique et le dynamisme avec lequel il a toujours abordé ce travail.

Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour les enseignements qu'il m'a communiqués et que j'espère retenir pour l'avenir.

J'exprime tous mes remerciements à Monsieur le Professeur J. RIGAUDY pour l'honneur qu'il m'a fait en s'intéressant aux résultats de mes recherches.

Je prie F. GARNIER, Maître de Recherches, de bien vouloir accepter mes profonds remerciements pour avoir étudié ces travaux à la suite de P. ALCAIS. Ses encouragements, son dynamisme et ses précieux conseils m'ont permis de mener cette étude à son terme.

Je remercie Monsieur R. GANGNEUX, Directeur des Recherches au sein du groupe PECHINEY-UGINE-KUHLMAN pour le bienveillant intérêt qu'il a manifesté à l'égard de mon travail.

Que Monsieur H. VIELLARD, Maître de Conférences, veuille également accepter ma gratitude pour les fructueux entretiens que j'ai eu avec lui au début de ces travaux.

Je n'oublierai pas tous mes camarades du Laboratoire que je remercie très sincèrement pour la vive sympathie, l'aide technique et morale qu'ils ont toujours su me prodiguer.

A la mémoire de ma tante,
A tous les membres de ma famille, en témoignage
de ma profonde affection.

- SOMMAIRE -

	Page
INTRODUCTION	1 - 3
ETAT DES RECHERCHES SUR LE MECANISME DE LA REACTION DE BROMATION.	4
I - Etudes spectroscopiques -	4
II - Etudes cinétiques -	5
III - Analyse des produits -	7
IV - Conclusion -	11
CHAPITRE I	
- Méthode d'étude cinétique du processus de dissociation des intermédiaires ioniques	16
I.1 - Méthode de caractérisation des intermédiaires ioniques de la réaction de solvolyse.	18
I.2 - Application des méthodes de caractérisation des intermédiaires ioniques à la réaction de bromation des alcènes.	26
I.3 - Conditions d'existence du processus de formation des intermédiaires ioniques de la réaction de bromation.	28

CHAPITRE II

- Détermination des conditions expérimentales d'étude des intermédiaires ioniques de la réaction de bromation.

II.1 - Choix du solvant.

II.2 - Choix des réactifs

II.3 - Identification des produits de la réaction de bromation des alcènes $R-CH_2-CH=CH_2$ dans CF_3CO_2H 45

II.4 - Identification des produits de la réaction de bromation des alcènes $R-CH_2-CH=CH_2$ dans CF_3CO_2H en présence de LiCl 51

CHAPITRE III

- Détermination des constantes de vitesse de bromation k_t et d'ionisation k_1 des alcènes allyliques dans CF_3CO_2H. 56

III.1 - Détermination des constantes de vitesse k_t. 56

III.2 - Détermination des constantes de vitesse d'ionisation k_1.

III.2.1 - Méthodes 60

III.2.2 - Calcul des constantes de vitesse k_1 63

CHAPITRE IV

- Caractérisation des intermédiaires ioniques impliqués dans le processus réactionnel de la réaction de bromation dans CF_3CO_2H.

IV.1 - Effets cinétiques d'ions communs. 78

IV.2 - Effets cinétiques d'ions non communs. 81

IV.3 - Interprétation des effets cinétiques d'ions communs et non communs sur la constante de vitesse de bromation k_t dans CF_3CO_2H. 87

CHAPITRE V

- Identification des étapes de formation des produits dibromés de la réaction de bromation dans CF_3CO_2H. 91

CONCLUSION 104

BIBLIOGRAPHIE 108

PARTIE EXPERIMENTALE 112

ANNEXE : Article

- INTRODUCTION -

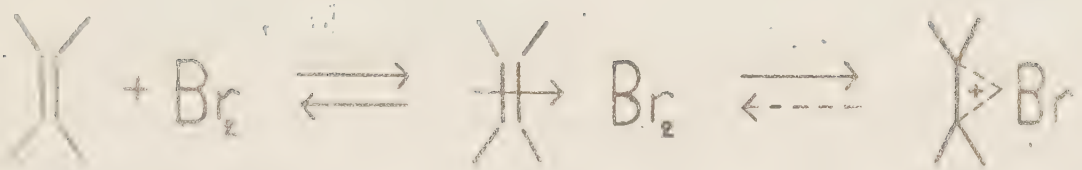
De nombreux travaux entrepris sur la réaction de bromation des oléfines, en particulier ceux animés par M^r le professeur J.E.DUBOIS ont conduit à une représentation plus précise du mécanisme réactionnel. (1^{a-d})

Les effets de structure et de solvant, par la mise au point de méthodes permettant de mesurer des constantes de vitesse sur une vaste échelle de réactivité ($2^{a,b}$) , ont pu être traités quantitativement sur la base de relations linéaires d'énergie libre ($1^{d}3^{a-c}$).

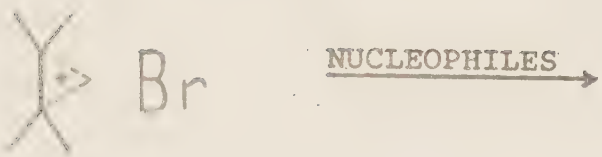
L'intervention d'un intermédiaire ionique, largement acceptée depuis que ROBERTS et KIMBALL en ont fait l'hypothèse (4) , peut être envisagée comme résultant d'un processus d'ionisation de complexes de transfert de charge évolutifs C.T.C.E., identifiés par J.E.DUBOIS et F.GARNIER ($5,1^{c},2^{b}$)

Le mécanisme $Ad_{E}Cl$, proposé par ces auteurs ($1^{a,d}$) permet d'interpréter quantitativement cet ensemble de résultats par la formation entre les réactifs, alcènes et Br_2, d'un C.T.C.E., au cours d'un prééquilibre rapide, prééquilibre suivi d'une ionisation en intermédiaire ionique (Schéma 1)

héma 1



C.T.C.E. INTERMEDIAIRE IONIQUE



La formation des produits est interprétée par une attaque des différents nucléophiles du milieu réactionnel sur l'intermédiaire ionique formé lors de l'ionisation du C.T.C.E (1[d],6,7).

Si cette interprétation rend compte qualitativement des produits formés, en particulier des produits mixtes, elle est cependant insuffisante puisqu'elle ne rend pas compte quantitativement de la distribution des produits. En effet, une interprétation quantitative, basée sur le mécanisme Ad $_E$Cl, ne permet pas de prévoir la formation de produit dibromé lorsque la concentration de bromure Br^- s'annule. Or, il a été montré pour la bromation des butènes-2 à concentration nulle de bromure dans l'acide acétique, qu'il se formait 98% de produit dibromé (8).

Il a été clairement montré que plusieurs types d'intermédiaires ioniques interviennent lors d'un processus d'ionisation et que ceux-ci peuvent respectivement conduire par réaction nucléophile aux produits de réaction (9,10[a-d],11,12[a-d],13[a,b]).

Puisque l'intervention, largement acceptée, d'un seul intermédiaire ionique, pour la réaction de bromation des alcènes n'est pas suffisante , nous nous sommes fixés pour objectif une identification de ces différents intermédiaires ioniques et de leur rôle dans le processus de formation des produits.

Cette identification des intermédiaires ioniques devrait donc apporter des éléments nouveaux pour découvrir l'origine des difficultés d'une interprétation quantitative de la formation et de la distribution des produits et préciser le mécanisme réactionnel de la réaction de bromation des alcènes.

- ETAT DES RECHERCHES SUR LE MECANISME DE LA REACTION DE BROMATION -

Sans qu'il soit nécessaire d'exposer en détails les études effectuées sur la réaction de bromation des alcènes, nous en mentionnerons simplement les résultats essentiels.

Ceci nous permettra de dégager rapidement le schéma réactionnel du mécanisme retenu jusqu'à présent.

Ces études peuvent se diviser en trois parties:

- spectroscopiques
- cinétiques
- analyse des produits.

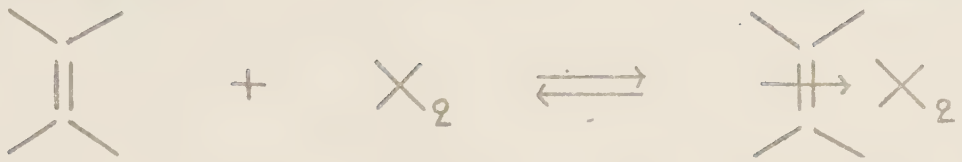
Nous les mentionnerons dans cet ordre.

I - Etudes spectroscopiques.

J.E. DUBOIS et F. GARNIER ([1c],[2b],5) ont mis en évidence directement par spectroscopie U.V. et identifié la formation de Complexes de Transfert de Charge Evolutifs - C.T.C.E. - entre les alcènes et les halogènes.

Leur caractérisation permet de leur attribuer un rôle d'intermédiaires dans le processus réactionnel ([1a-d]) intermédiaire formé au cours d'un prééquilibre rapide entre les alcènes et les halogènes (schéma 1).

Schéma 1



C.T.C.E

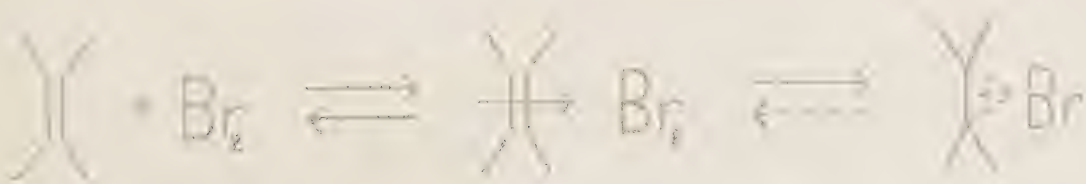
II - Etudes cinétiques.

- La réactivité est caractérisée par une grande sensibilité au pouvoir ionisant des solvants principalement hydroxylés [1a,d] . La pente de la relation linéaire d'énergie libre, vérifiée expérimentalement pour le Pentène-1 , entre la réactivité et le pouvoir ionisant Y, tel que l'a défini WINSTEIN [14] est en effet supérieure à l'unité puisque égale à 1,16 [1a,d] .

- Une relation linéaire d'énergie libre de type C/ A [3b] a été vérifiée expérimentalement par J.E. DUBOIS et G. MOUVIER entre la réactivité et les effets inducteurs et stériques des substituants.

- Pour rendre compte de ces résultats, ainsi que de l'indépendance des effets cinétiques de structure et de solvant [1d,3c] , J.E. DUBOIS et F. GARNIER [1a,d] ont proposé un mécanisme Ad_EC 1 (schéma 2), addition électrophile d'ordre un, dans les solvants protiques, dont les caractéristiques sont les suivantes:

Schéma 2



C.T.C.E. Intermédiaire ionique

- Formation d'un C.T.C.E. au cours d'un prééquilibre rapide.

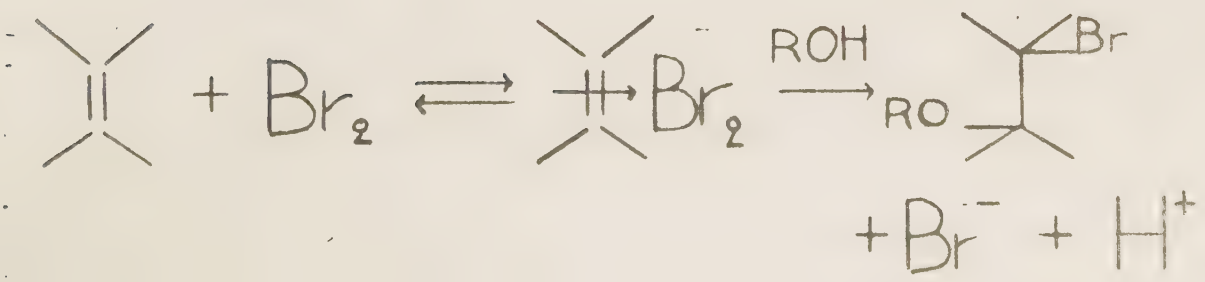
- Ionisation lente du C.T.C.E. en intermédiaire ionique de type bromonium.

- Formation des produits au cours d'étapes rapides par réaction des nucléophiles sur l'intermédiaire ionique.

Il faut signaler que récemment des calculs théoriques (15) ont confirmé l'existence d'une entité du type complexe de transfert de charge, lors du processus d'ionisation.

Pour les solvants peu ionisants, c'est-à-dire pour lesquels le processus d'ionisation du C.T.C.E. requiert trop d'énergie, les auteurs précités (1^d) ont envisagé la possibilité d'une intervention d'un mécanisme Ad_EC2, addition électrophile d'ordre deux correspondant à une réaction nucléophile bimoléculaire sur le C.T.C.E. (schéma 3)

- Schéma 3



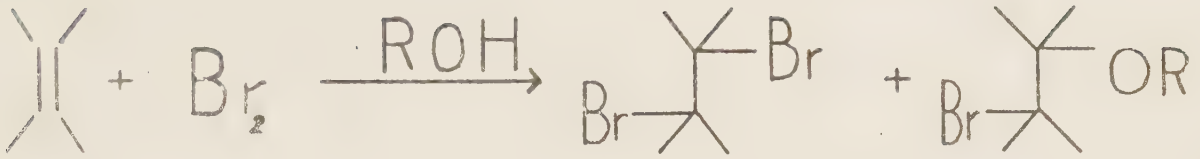
- Par une analyse des effets de sel, HUYNH (16) a conclu également que, outre le mécanisme d'ionisation Ad_ECl, intervenait un mécanisme compétitif d'assistance par le sel. Ce mécanisme d'assistance correspond à une réaction d'un nucléophile tel que l'anion d'un sel sur le C.T.C.E. et est surtout prononcé pour les alcènes peu réactives.

Ces études spectroscopiques et cinétiques ont donc mis en évidence et caractérisé les deux premières étapes d'un mécanisme de bromation des alcènes basé sur l'ionisation unimoléculaire d'un C.T.C.E. dans les solvants hydroxylés. Ces deux étapes correspondent à la formation d'un C.T.C.E. et à l'ionisation de celui-ci en intermédiaire ionique. Du fait de la rapidité des étapes postérieures à la formation d'un intermédiaire ionique, les études cinétiques n'ont pas permis de les caractériser. Ces études ont également mis en évidence la possibilité de l'intervention d'une voie réactionnelle compétitive sous la forme d'une réaction directe de nucléophiles sur le C.T.C.E.

III - Analyse des produits.

Depuis la mise en évidence des produits principaux de la réaction, produits dibromés et mixtes provenant de l'incorporation de nucléophiles tels que le solvant (schéma 4), l'identification des produits a accompli d'énormes progrès.

Schéma 4

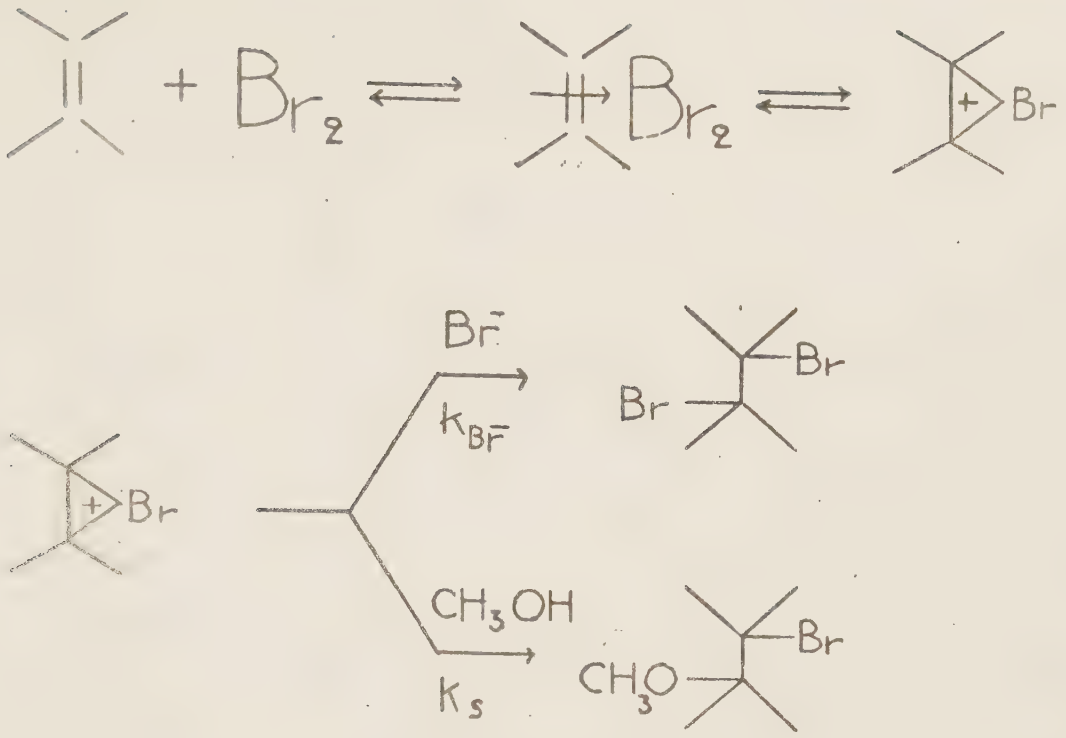


Outre les travaux de YATES et collaborateurs sur les arylalcènes (8,17) , l'étude la plus complète effectuée jusqu'à ce jour est sans doute celle (7,18) due à J. CHRETIEN, DURAND et J.E. DUBOIS puisqu'elle porte sur une cinquantaine d'alcènes, dans CH_3OH en présence d'un excès d'ions bromure Br^-. Pour ces alcènes l'auteur a déterminé la stéréosélectivité de l'addition, la régiosélectivité ou préférence directionnelle de l'addition du solvant sur un des deux atomes de carbone de la double liaison initiale et les pourcentages des produits dibromés et méthoxybromés.

Si l'analyse des produits a atteint un degré élevé de précision, l'interprétation quantitative des résultats sur la base du mécanisme réactionnel Ad_ECl, rappelé précédemment, n'est pas satisfaisante.

En effet, ce mécanisme fait intervenir l'attaque compétitive des nucléophiles du milieu réactionnel Br^- et CH_3OH sur l'intermédiaire ionique (schéma 5). Les produits dibromés sont formés suivant ce schéma par réaction de l'ion Br^- et du solvant CH_3OH sur l'intermédiaire ionique avec des constantes de vitesse respectivement de k_{Br^-} et k_s.

Schéma 5



Ceci doit conduire à la relation linéaire (1) exprimant le rapport des concentrations des produits dibromés DB et mixtes DM en fonction de la concentration en ion bromure Br^-.

relation (1)

$$\frac{(DB)}{(DM)} = \frac{k_{Br^-}\,(Br^-)}{k_s}$$

Or, les études quantitatives des produits n'ont jamais permis de vérifier d'une manière satisfaisante cette relation.

La première tentative de vérification est due à BARTLETT et TARBELL eux-mêmes, qui ont les premiers proposé la relation 1 (6) . Ces auteurs ont bien obte-

nu une droite, pour trois concentrations en ions bromure, l'oléfine étant le stilbène, mais cette droite ne passe pas par l'origine.

Depuis, parmi plusieurs études, KANYEV (19[a,b]) pour interpréter ses résultats, suppose que le produit dibromé est issu de l'action du réactif Br_3^- formé par équilibre entre Br_2 et Br^-. BELL (20) n'a pu vérifier les résultats de KANYEV et propose une interprétation basée sur l'intervention de deux intermédiaires ioniques correspondant respectivement à une réaction de Br_2 et Br_3^- sur l'oléfine. Les difficultés rencontrées dans la vérification expérimentale amènent BELL (20) à envisager que cette interprétation est limitée par la précision de ses résultats.

L'analyse complète due à J. CHRETIEN, DURAND et J.E. DUBOIS ne peut être discutée quantitativement surr la base du mécanisme réactionnel puisque ces résultats concernent un large effet de structure des alcènes à concentration de bromure fixe.

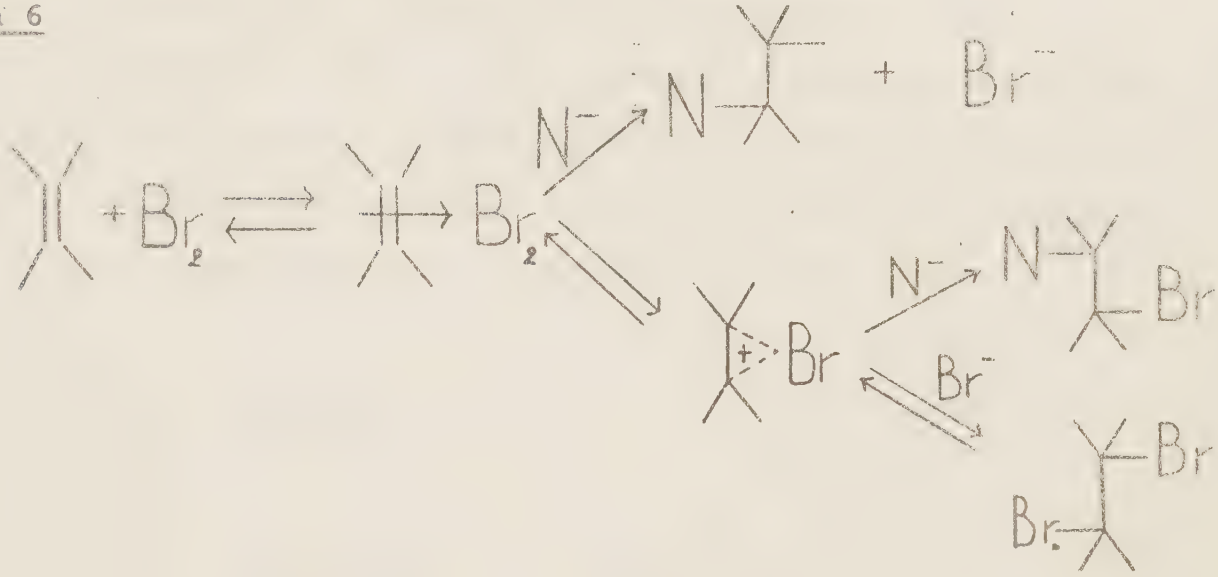
Une détermination récente (21) des rapports des produits dibromés et méthoxybromés en fonction de la concentration en ions bromure montrent que ceux-ci ne vérifient pas la relation 1.

L'analyse des produits de la réaction de formation sur la base du mécanisme d'ionisation unimoléculaire faisant intervenir qu'un seul intermédiaire ionique, se révèle donc extrêmement difficile.

L'intervention compétitive d'un mécanisme bimoléculaire ou d'assistance par le sel apporté

raient pas uniquement à partir du mécanisme Ad_E2Cl mais également par une réaction directe de nucléophiles N^- sur le C.T.C.E. (schéma 6).

Schéma 6



Une des principales objections rencontrées concerne cependant l'ordonnée à l'origine des relations exprimant la distribution des produits en fonction de la concentration en ions bromure Br^-. En effet, il ressort de toutes ces études expérimentales que l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle, c'est-à-dire que, lorsque (Br^-) tend vers 0, le pourcentage de produits dibromés tend vers une limite finie non nulle. Ainsi, dans CH_3CO_2H, les butènes-2, cis et trans, conduisent à 98% de produits dibromés (8) pour une concentration initiale nulle en ions bromure.

L'élaboration du mécanisme réactionnel laisse entier le problème de la formation des intermédiaires ioniques du mécanisme d'ionisation Ad_E1Cl et des produits à partir de ces intermédiaires ioniques.

Ce mécanisme réactionnel est largement basé sur l'intervention d'un intermédiaire ionique de type

bromonium suggéré pour interprêter une trans-addition, largement vérifiée depuis (18) sur une population étendue d'alcènes. La conformation de cet intermédiaire ionique a fait l'objet de nombreux travaux (4,8,17). En fonction de la structure du composé éthylénique, on a proposé un ion de type bromonium symétrique A pour des substituants électroniquement équivalents (éthylène, stilbène) ou de type carbonium B (pour des composés du type styrène) (schéma 7).(22,23[a-h])

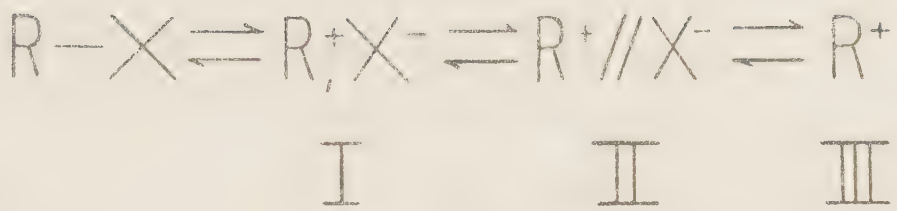
Schéma 7

A B

Cependant, si on peut considérer que l'ionisation du C.T.C.E. dans des solvants de constante diélectrique élevée ou hautement dissociant, comme H_2O, ne conduit qu'à un seul type d'intermédiaire ionique, il ne peut en être de même dans tout autre milieu organique de constante diélectrique plus basse.

Dans ces milieux, plusieurs types d'intermédiaires ioniques, correspondant à un processus de dissociation peuvent intervenir au cours de la formation des produits. Ces intermédiaires ioniques, paire d'ions I, paire d'ions séparés par le solvant II, ion dissocié III (schéma 8) ont été mis en évidence par des études spectroscopiques (11,12[a-d]), électrochimiques (13[a,b]) et cinétiques (9,10[a-d]).

Schéma 8



I II III

L'interprétation des résultats sur la base de l'intervention d'un seul intermédiaire ionique procède donc d'une simplification puisque ces trois types d'intermédiaires ioniques peuvent être à l'origine de la formation des produits pour la réaction de bromation.

C'est ainsi que plusieurs auteurs ont suggéré l'intervention de paires d'ions pour la réaction d'halogénation dans CH_3CO_2H (17,24[a-e]).

Il est donc nécessaire de définir les conditions d'une étude systématique de ce processus de dissociation et d'intervention des intermédiaires ioniques.

On peut adopter comme hypothèse de travail que l'importance relative de ces intermédiaires dans la formation des produits est fonction de plusieurs facteurs. Un pouvoir dissociant élevé du solvant favorisera la dissociation totale en intermédiaire ionique III et par conséquent sur intervention sous la forme couramment acceptée. Par contre, un pouvoir nucléophile élevé du solvant favorisera une réaction de celui-ci sur la paire d'ions I correspondant au premier stade de la dissociation.

Il est évident à priori que dans le cas d'une intervention simultanée de ces intermédiaires ioniques, leur réactivité vis-à-vis des nucléophiles ne doit pas être identique.

La structure de l'oléfine doit également intervenir sur le degré de dissociation de la paire d'ions I. Cette dissociation sera en effet d'autant plus favorisée que les substituants pourront stabiliser le développement d'une charge entière sur l'intermédiaire ionique.

Du fait du rôle important de ces intermédiaires ioniques, nous avons entrepris une étude systématique de leur processus de dissociation et de leur intervention dans les étapes de formation des produits, pour aboutir à une élaboration plus précise du mécanisme de la bromation.

Sans négliger l'existence possible d'un mécanisme bimoléculaire Ad_EC2 ou d'assistance, cette étude se fixera spécifiquement sur le processus de formation des intermédiaires ioniques de la réaction de bromation tel que défini d'une façon très simplifiée par le mécanisme Ad_EC1.

Pour définir la méthodologie que nous utiliserons, nous examinerons dans un premier temps les études effectuées sur les réactions de solvolyse (9,10^{a-d}) ou un tel processus de dissociation a été étudié et interprété d'une manière détaillée.

CHAPITRE I

- METHODE D'ETUDE CINETIQUE DU PROCESSUS DE DISSOCIATION DES INTERMEDIAIRES IONIQUES.

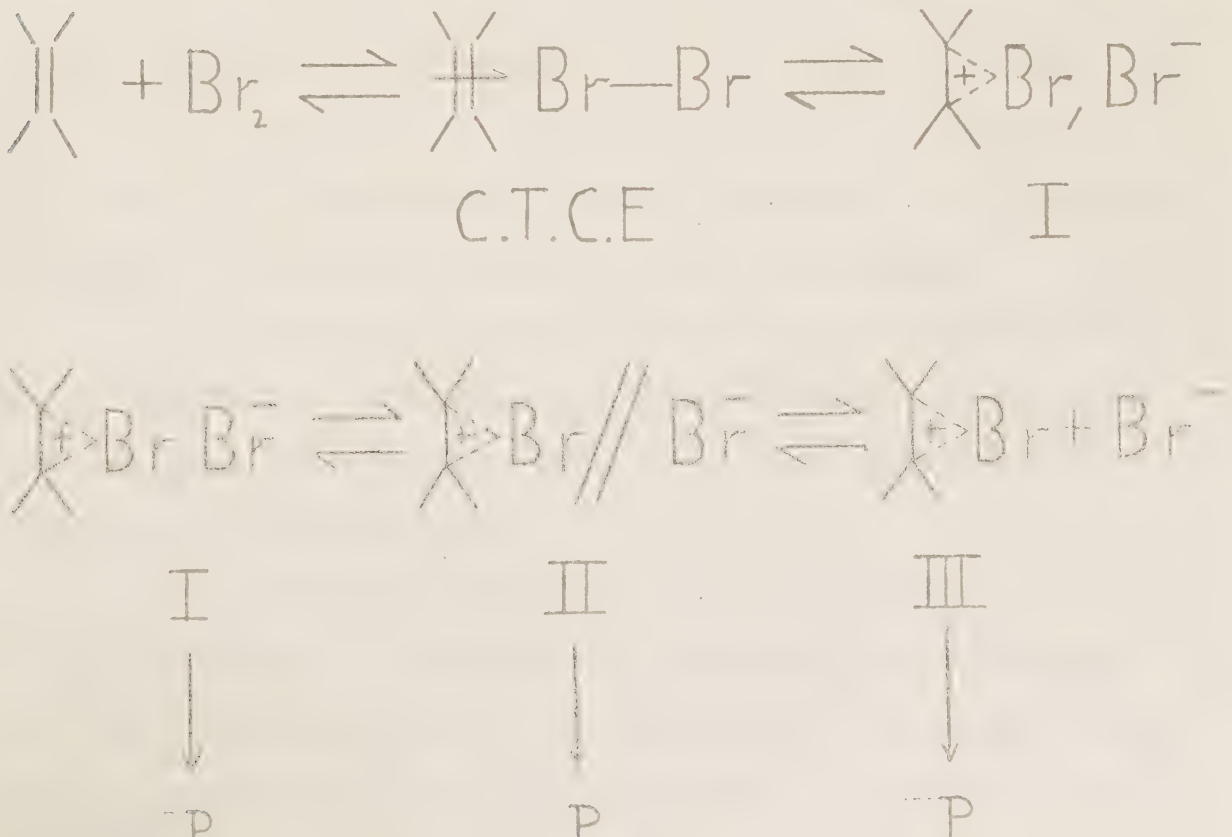
CHAPITRE I.

Méthode d'étude cinétique du processus de dissociation des intermédiaires ioniques.

Cette méthode devra répondre à deux objectifs. D'une part, elle devra définir les conditions d'existence du processus de dissociation des intermédiaires ioniques. Ces conditions d'existence définies, elle devra caractériser les intermédiaires ioniques engagés dans ce processus de dissociation et de formation des produits.

Pour la réaction de bromation, plusieurs types d'intermédiaires ioniques, équivalents à ceux mis en évidence par spectroscopie [11,12a,d], électrochimie [13a,b] et cinétique [9,10a-d] peuvent intervenir dans les étapes de formation des produits P (schéma 9).

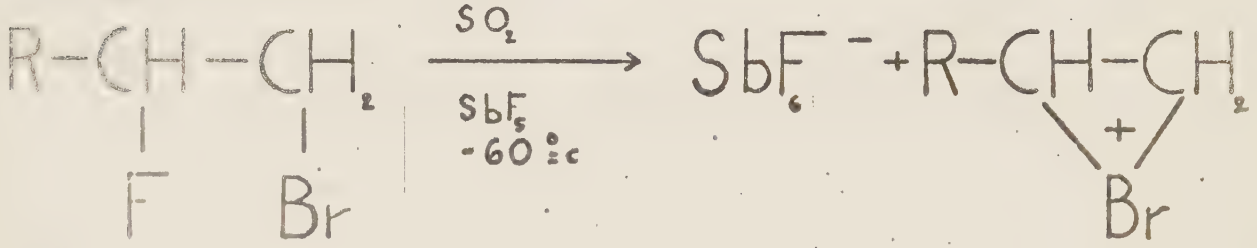
Schéma 9



De ces intermédiaires ioniques, I paire d'ions, II paire d'ions séparés par le solvant, III ion dissocié, seul le dernier a été identifié (23[a,b]) directement dans des conditions très différentes de celles utilisées lors des études cinétiques.

La génération de cet intermédiaire ionique III est basée sur l'ionisation d'un dihalogénure fluorobromé en milieu superacide tel que SbF_5-SO_2-HSO_3F (schéma 10).

Schéma 10



L'anion SbF_6^- est suffisamment peu nucléophile pour que l'intermédiaire ionique bromonium soit stable et puisse être caractérisé directement par R.M.N.

Ces conditions d'études diffèrent cependant trop de celles utilisées généralement dans les études cinétiques de la réaction de bromation pour que nous puissions les utiliser. De plus, cet intermédiaire ionique bromonium n'est pas généré à partir d'un alcène mais d'un alcane dihalogéné.

A notre connaissance, ce problème de caractérisation d'intermédiaires ioniques, dans des conditions cinétiques habituelles, n'a été clairement abordé que dans le cas des réactions de solvolyse (9,10[a-d]).

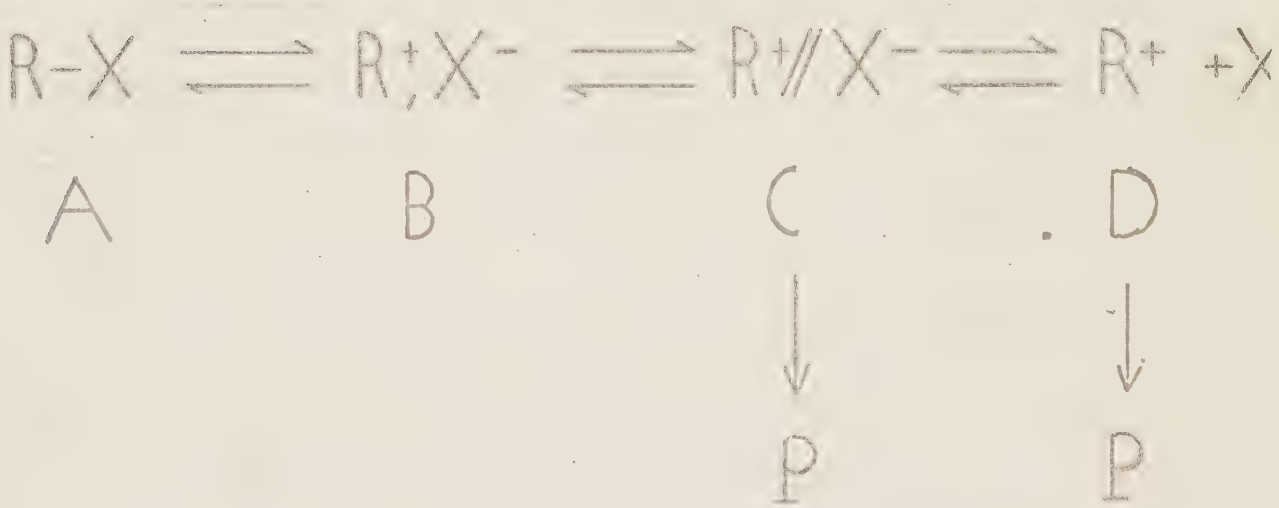
Nous examinerons par conséquent les méthodes qui ont permis de mettre en évidence les différents intermédiaires ioniques impliqués dans le mécanisme de la solvolyse et les conditions d'application de ces méthodes à la réaction de bromation.

I.1 - Méthodes de caractérisation des intermédiaires ioniques de la réaction de solvolyse.

L'ensemble des résultats de la réaction de solvolyse correspondant à l'ionisation unimoléculaire d'un substrat RX s'interprête sur la base de l'intervention des intermédiaires ioniques B - paire d'ions -, C - paire d'ions séparés par le solvant - et D - ions dissociés - (schéma 11)

Schéma 11

Mécanisme d'ionisation unimoléculaire d'un substrat RX



Pour des substrats A tels que $p\text{-}R\text{-}C_6H_4\text{-}C(R_1R_2)\text{-}C(R_3R_4)\text{-}X$, les produits P se forment par réaction nucléophile sur les intermédiaires C et D.

La détermination des constantes de vitesse d'ionisation k_1, correspondant à la rupture de la liaison C-X du substrat A et des constantes de vitesse k_t définies par la relation (2) montre que les valeurs de ces dernières, dans des solvants peu nucléophiles peuvent être inférieures à celles de k_1 ($k_t < k_1$).

relation (2) :

$$k_t = - \frac{d\,(RX)}{dt} \Big/ (RX)$$

Autrement dit, la constante de vitesse d'ionisation est supérieure à la constante de vitesse de disparition du réactif A. Cette différence s'explique par un retour des intermédiaires ioniques B, C ou D vers le substrat A.

Lorsque ces conditions d'étude sont remplies,(9) soit $k_1 > k_t$, différents effets cinétiques de sel, reliés spécifiquement à l'intervention des intermédiaires ioniques B, C ou D (10^{a-d}, 25^{a-e}) sont observés.

Ces effets de sel dus spécifiquement aux différents intermédiaires ioniques sont suivis par un effet linéaire ou normal ($9,10^{a-d}$) de la forme $k = k_o$ (1 + a (sel)) tel qu'observé sur la constante de vitesse d'ionisation k_1 (figure 1, courbe 1).

Nous examinerons successivement la caractérisation des trois intermédiaires ioniques.

- INTERVENTION DE L'INTERMEDIAIRE D.

Une dissociation totale jusqu'à l'intermédiaire D et un retour (k_{-3}) à partir de cet intermédiaire peut être caractérisée par une dépression de la constante de vitesse k_t par addition d'un sel à ion commun MX ($9,10^{b}$). Cette dépression de la constante de vitesse k_t en fonction de la concentration en ions communs X^- peut se déduire de l'expression générale de k_t exprimée par la relation (3) et correspondant au schéma réactionnel.

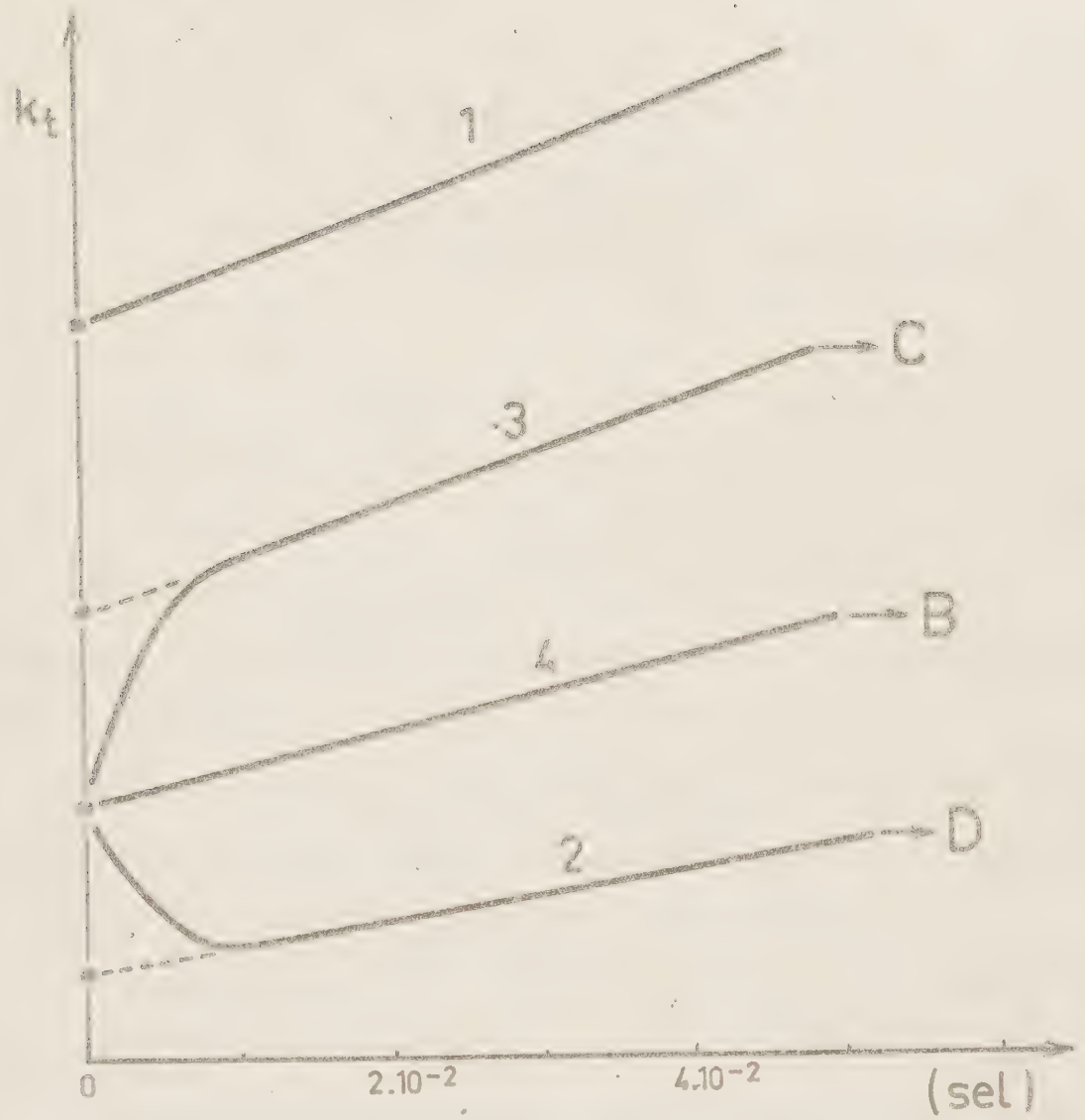


Figure 1 : Caractérisation cinétique des intermédiaires ioniques.

Relation (3):

$$k_c = k_1 \Big/ 1 + \frac{k_{-1} / k_2}{\left(k_c + \frac{k_3 \, k_D}{k_3 \, (X^-) + k_D} \right) \Big/ \left(k_2 + k_c + \frac{k_3 \, k_D}{k_3 \, (X^-) + k_D} \right)}$$

Un tel cas de dépression de la constante de vitesse k_t est représenté sur la figure 1, courbe 2. L'extrapolation de la partie linéaire de cette courbe conduit à une valeur k_t^d représentant la valeur minimale de la constante de vitesse k_t abaissée par effet d'ion commun X^- et corrigée de l'effet normal de sel.

Dans le tableau 1 sont reportées les valeurs de k_1° (l'indice O correspond à une concentration de sel nulle), k_t° , k_t^d ; k_1° / k_t° et k_t° / k_t^d pour la solvolyse de

$$p\text{-}CH_3\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}C^*H\,(CH_3)\text{-}C^*H\,(CH_3)\text{-}OB_s \quad (\text{thréo})$$

dans trois solvants (9) . Ces valeurs donnent une idée de l'importance de l'abaissement de la constante de vitesse k_t.

Tableau 1

	A_cOH (25°C)	50%Ac_2O-A_cOH (25°x)	Ac_2O 50°C
k_1°	798.10^{-7}	578.10^{-7}	442.10^{-7}
k_t°	196 "	318 "	107 "
k_1° / k_t°	4,1	1,8	4,1
k_t^d	196.10^{-7}	133.10^{-7}	$8,43.10^{-7}$
k_t° / k_t^d	1.0	2.4	12,7
k_{ext}°	506.10^{-7}	496.10^{-7}	157.10^{-7}
$k_{ext}^\circ / k_t^\circ$	2,58	1,56	1,47

Il est intéressant de remarquer que si le rapport k_t° / k_t^d est égal à 1 dans A_cOH (aucune dépression de k_t) il devient égal à 12,7 dans Ac_2O (dépression importante de k_t). Ce résultat est interprêté comme suit (9) : l'intermédiaire D n'intervient pas dans A_cOH, mais il devient un intermédiaire important dans Ac_2O. On peut remarquer également que lorsque le pouvoir ionisant du solvant diminue (de A_cOH à Ac_2O), k_1° diminue également puisque k_1° est fonction du pouvoir ionisant du solvant.

L'abaissement de la constante de vitesse k_t correspond à des concentrations faibles du sel à ion commun ((MX) de O à environ 2.10^{-2} $m.1^{-1}$).

Une absence de dépression de la constante de vitesse n'est cependant pas suffisante pour conclure à l'absence de l'intervention de l'intermédiaire D. En effet, le stade de la dissociation en intermédiaire D peut être atteint sans qu'un retour s'effectue à partir de cet intermédiaire. Ceci correspond au cas où la constante de vitesse de réaction k_D est très supérieure à la constante de vitesse de retour k_{-3} ou $k_D \gg k_{-3}$ (Br^-). L'expression de la constante de vitesse k_t est alors constante, quelle que soit la concentration d'ion commun X^- (relation 4).

Relation 4 : $$k_t = k_1 \Big/ 1 + \frac{k_{-1} / k_{-2}}{(k_c+k_3)/(k_{-2}+k_c+k_3)}$$

D'autre part, l'intervention de l'intermédiaire D et un retour à partir de celui-ci peuvent être corroborés par le phénomène d'échange (9.10^6) . Cet échange intervient par addition d'ions Y^- proches de X^- (isotope de X^- par ex.), le retour D → C → B → A conduisant à une incorporation de Y^- sous la forme de R-Y-.

- INTERVENTION DE L'INTERMEDIAIRE C.

L'intervention de l'intermédiaire C, paire d'ions séparés par le solvant, et un retour (k_{-2}) à partir de cet intermédiaire est caractérisé par une augmentation rapide de la constante de vitesse k_t (effet spécial de sel)($9,10^{a,c}$) suivi par un effet linéaire (Figure 1, courbe 3) par addition d'ions non communs tel que $LiClO_4$ (25^{a-d}) . L'extrapolation à concentration de sel nulle de la partie linéaire conduit à une valeur de constante de vitesse k°_{ext} supérieure à celle de k°_t.

Cette valeur k°_{ext} (relation 5) correspond à une suppression totale du retour à partir de l'intermédiaire C et corrigée de l'effet linéaire de sel.

Relation 5

$$k^\circ_{ext} = k_1 / (1 + k_{-1} / k_2)$$

Pour la solvolyse du même composé que précédemment, les valeurs de k°_{ext} et $k^\circ_{ext} / k^\circ_t$ sont reportées dans le tableau 1.

L'accroissement rapide de la constante de vitesse k_t correspond à des concentrations faibles de l'ion non non commun. Les concentrations pour lesquelles la moitié de l'effet est observée sont de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} $m.l.^{-1}$ ($9,10^{a,c},25^{a-d}$).

Il est intéressant de noter que les valeurs k°_{ext} restent inférieures à celles de k°_1 , constantes de vitesse

d'ionisation. Si l'ion non commun supprime tout retour de l'intermédiaire C, il ne supprime pas celui à partir de la paire d'ions B et, par conséquent, les constantes de vitesse k°_{ext} restent inférieures à celles de k°_{1}.

L'interprétation de cet effet spécial de sel est la suivante (9,10[a,c]) : le sel à ion non commun introduit un équilibre (schéma 12) qui diminue le retour C → B. (25[a-d])

$$R-X \rightleftharpoons R^{+}X^{-} \rightleftharpoons R^{+}/\!/X^{-} + M^{+}Y^{-}$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$R^{+}/\!/Y^{-} + M^{+}X^{-}$$

Cependant, l'intermédiaire C peut intervenir dans le schéma réactionnel sans qu'un effet spécial de sel puisse être décelé. Ceci est le cas lorsque la constante de vitesse k_c est très supérieure à celle k_{-2}. La constante de vitesse k_t est alors identique à celle de k°_{ext} (relation 6)

Relation 6

$$k_t = k_1 \frac{k_2}{k_{-1} + k_2}$$

- INTERVENTION DE L'INTERMEDIAIRE B.

Lorsqu'aucune dépression de k_t en fonction de la concentration d'un sel à ion commun ou aucun effet spécial de sel en fonction de la concentration d'un sel à ion non commun

n'est observé, il peut être conclu que seul l'intermédiaire B, paire d'ions, intervient dans le processus réactionnel ($9,10^{a-c}$). Ceci se manifeste par une variation linéaire de k_t en fonction de la concentration en sel à ions communs MX ou non communs MY tel que représenté sur la figure 1 courbe 4. (25^{a-d}).

En conclusion, la sélectivité des effets de sel cinétiques montre qu'il est possible d'identifier les différents intermédiaires impliqués dans le processus de dissociation, tel que celui de la solvolyse. Il est, par conséquent, possible d'en déduire quels sont les intermédiaires qui interviennent dans les étapes de formation des produits.

Les restrictions de cette méthode sont dues au cas où les constantes de vitesse nucléophile k_c et k_D sont très supérieures à celles des constantes de vitesse de retour k_2 et k_3 .

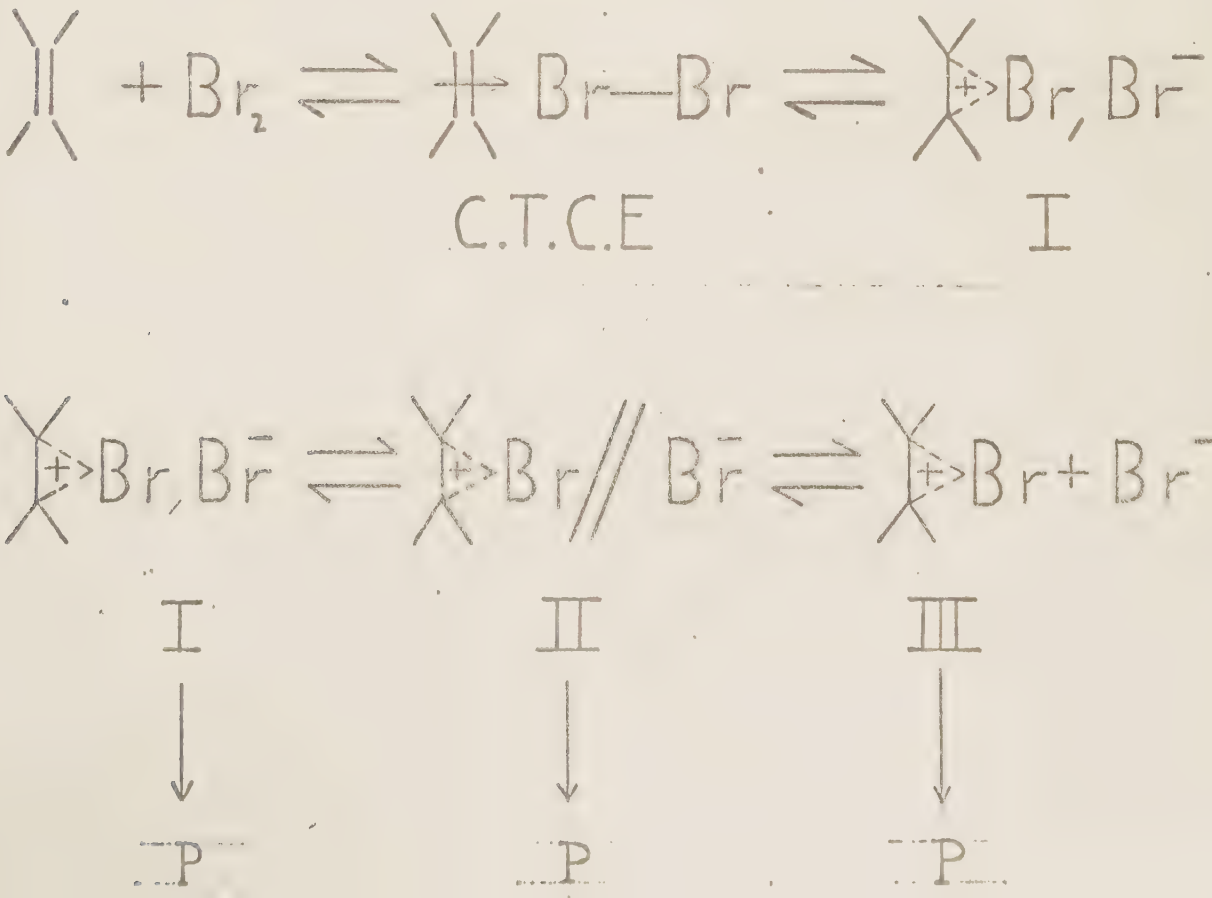
Les résultats obtenus pour la réaction de solvolyse montrent que le degré de dissociation des intermédiaires est fonction de la structure des réactifs R - X (9) . Ainsi, pour les réactifs p-Z - C_6H_4-CH(-R_2)-CH(-R_1)-X, lorsque Z=-H, R_2=-CH_3, R_1=-CH_3, X = -OT_s, la dissociation se produit jusqu'à l'intermédiaire C mais non jusqu'à la dissociation totale en intermédiaire D. De même, lorsque Z=-OCH_3, R_2 = - CH_3, R_1 = -CH_3, X=-OB_s . Par contre, lorsque Z=-OCH_3, R_2=-H, R_1=-H, X=-OT_s , la dissociation s'effectue jusqu'au stade de l'intermédiaire D et les produits se forment à partir des intermédiaires C et D (9) .

Les principales méthodes de caractérisation des intermédiaires ioniques et leurs résultats ayant été exposés pour la solvolyse, nous examinerons dans le paragraphe suivant leur application à la réaction de bromation des alcènes.

I.2 - Application des méthodes de caractérisation des intermédiaires ioniques à la réaction de bromation des alcènes.

Le mécanisme d'ionisation envisagé pour la réaction de bromation des alcènes et rappelé ci-dessous (schéma 9) présente des analogies avec celui de la solvolyse exposé précédemment. La première de ces analogies est due au processus de formation des intermédiaires ioniques.

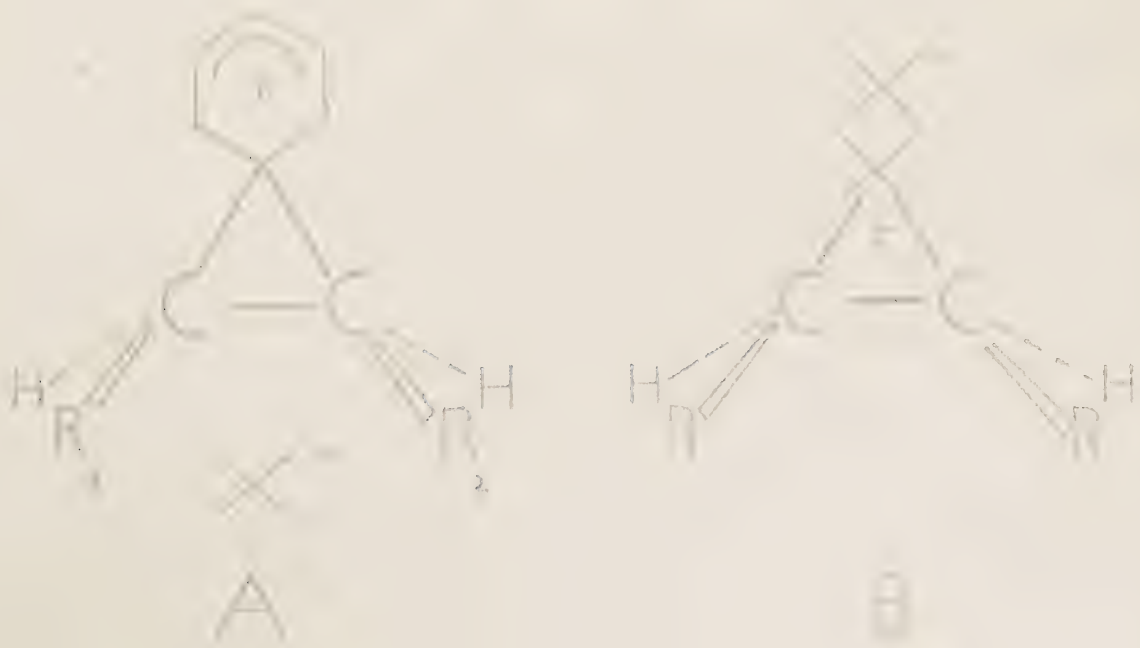
Schéma 9



En effet, un composé moléculaire, dans ce cas le complexe de transfert de charge Br-Br subit un processus de dissociation hétérolytique en deux ions et l'on peut raisonnablement envisager comme hypothèse de travail que cette dissociation procède comme dans le cas de celle de R-X par l'intermédiaire des paires d'ions internes I, dissociés par le solvant II et des ions totalement dissociés III.

La deuxième de ces analogies est relative à la structure des intermédiaires ioniques. Pour la solvolyse de substrats R-X tels que C_6H_5-CH(R_1)-CH(R_2)-X pour lesquels ont été mis en évidence les différents intermédiaires ioniques, la structure de la paire d'ions correspondant à l'ionisation est celle représentée par l'entité A du schéma 13. Pour la réaction de bromation des alcènes $R_1CH=CHR_2$, la structure de la paire d'ions peut être représentée par l'entité B du même schéma.

Schéma 13

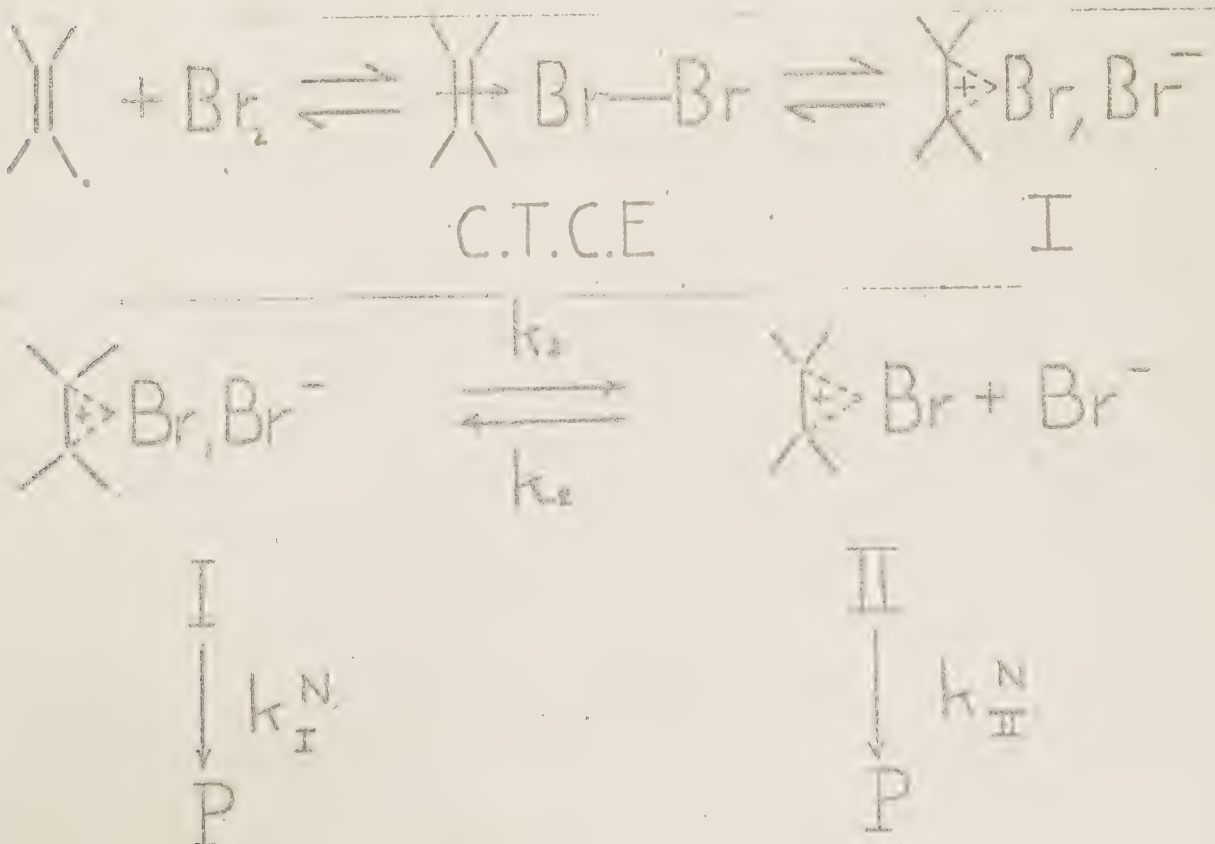


L'application des méthodes cinétiques de caractérisation des intermédiaires ioniques nécessite, de plus, que soient définies les conditions d'existence de leur processus de formation.

I.3 - Conditions d'existence du processus de formation des intermédiaires ioniques de la réaction de bromation.

Considérons le schéma réactionnel suivant, simplifié pour plus de clarté à l'intervention de deux intermédiaires ioniques, sous la forme d'une paire d'ions internes I qui se dissocie en intermédiaire ionique II.

Schéma 14



Ces deux intermédiaires I et II peuvent réagir avec les nucléophiles du milieu pour donner les produits P de la réaction. Dans le cas de CH_3OH, Br^-, les nucléophiles peuvent être le solvant et les ions Br^- présents dans le milieu. Soit k_I^N et k_{II}^N les constantes de vitesse de ces nucléophiles sur I et II, k_I^N et k_{II}^N s'expriment respectivement par :

$$k_I^N = k_I^{CH_3OH} + k_I^{Br^-} \quad (Br^-)$$

$$k_{II}^N = k_{II}^{CH_3OH} + k_{II}^{Br^-} \quad (Br^-)$$

Une étude cinétique, basée sur la disparition d'un réactif tel que le brome conduit à la détermination de la constante de vitesse que nous appelerons k_t. Cette constante de vitesse k_t correspond à la relation 7.

Relation 7 : $$k_t = \frac{-d(Br_2)}{dt} \; / \; (Br_2) \quad (Al)$$

L'expression générale 8 de k_t en fonction des constantes de vitesse élémentaires du schéma réactionnel est la suivante :

Relation 8 : $$k_t = k_1 \; / \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_I^N + \frac{k_2 \, k_{II}^N}{k_{II}^N + k_{-2}(Br^-)}} \right)$$

Dans cette expression (8), k_1 correspond au produit de la constante d'équilibre K de formation du C.T.C.E. et de la constante de vitesse k'_1 d'ionisation du C.T.C.E. en paire d'ions I. k_{-1} correspond donc à la constante de vitesse d'ionisation des réactifs en paire d'ions I. k_{-1}, k_2 et k_{-2} représentent respectivement les constantes de vitesse, de retour de la paire d'ions I en C.T.C.E. (k_{-1}), de dissociation de la paire d'ions I en intermédiaire ionique II (k_2) et de retour de l'intermédiaire ionique II en paire d'ions I (k_{-2}).

L'expression de k_t est obtenue en appliquant le principe de l'état stationnaire aux deux intermédiaires ioniques I et II et en ne tenant pas compte des effets de sel sur les constantes de vitesse élémentaires.

L'examen de l'expression de k_t permet de faire les remarques suivantes:

- $k_1^N \gg k_{-1},\ k_2$

Le premier intermédiaire ionique I, dès que formé, réagit rapidement avec les nucléophiles. Le stade de la dissociation en intermédiaire II n'est pas atteint et aucun retour à partir de l'intermédiaire I ne s'effectue pas.

L'expression de la constante de vitesse k_t s'identifie à celle de k_1.

$- k^N_{II} > k_{-2}\,(Br^-)$, $k_2 > k^N_I$, k_{-1}

Le stade de la dissociation en intermédiaire II est atteint, les produits se formant principalement à partir de cet intermédiaire ionique. Là encore, aucun retour ne s'effectue à partir de cet intermédiaire II et la constante de vitesse k_t s'identifie avec la constante de vitesse d'ionisation k_1.

On peut examiner les résultats cinétiques obtenus dans des solvants nucléophiles tels que CH_3OH et H_2O en fonction du schéma réactionnel simplifié (14) et de son expression cinétique (relation 8).

Dans ces solvants, l'étape d'ionisation du C.T.C.E. est déterminante puisque suivie par une réaction rapide des nucléophiles sur le ou les intermédiaires ioniques. Ceci peut être interprêté par les valeurs élevées des constantes de vitesse de réaction des nucléophiles K^N_I ou k^N_{II} sur les intermédiaires ioniques. De ce fait, la constante de vitesse mesurée k_t est identique à celle de l'ionisation k_1.

La relation linéaire trouvée expérimentalement entre la réactivité et le pouvoir ionisant du solvant Y, l'échelle de réactivité s'étendant sur 8 à 10 u.l., celle du pouvoir ionisant sur 6,8u.l et la pente de cette relation voisine de l'unité confirment l'identité de la constante de vitesse k_t avec celle de l'ionisation k_1 du C.T.C.E.

En effet, de l'expression (8) de k_t, seule la constante de vitesse d'ionisation k_1 peut être une fonction linéaire du pouvoir ionisant du solvant, les autres constantes de vitesse étant indépendantes du pouvoir ionisant (k_I^N et k_{II}^N sont fonction du pouvoir nucléophile).

Ces résultats sont également en accord avec le fait que l'étape de retour k_{-1} n'a pu être mise en évidence dans le méthanol (26).

De cette discussion, il ressort que les études cinétiques entreprises dans les solvants nucléophiles permettent d'obtenir des informations sur la première étape d'ionisation du C.T.C.E , en fonction de la structure et du milieu, mais aucunes sur les étapes postérieures .

Cette situation est équivalente à celle obtenue pour la réaction de solvolyse . Le rapport des constantes de vitesse d'ionisation k_1 et des constantes de vitesse k_t est fonction du pouvoir nucléophile du solvant .Ainsi , pour le substrat R-X , p $-CH_3O-C_6H_4-C^{\alpha}H(CH_3)-C^{\beta}H(CH_3)-OBs$ (thréo) , le rapport k_1/k_t s'établit comme suit en fonction du solvant (Tableau 2) (9).

Tableau 2

Solvant	k_1/k_t
75% $AcOH-HCO_2H$	1,1
C_2H_5OH	1,3
50% $AcOH-Ac_2O$	1,8
AcOH	4,1
10% HCO_2H-Dioxanne	16

Ceci nous conduit à définir les conditions nécessaires pour une étude cinétique des étapes de formation des produits.

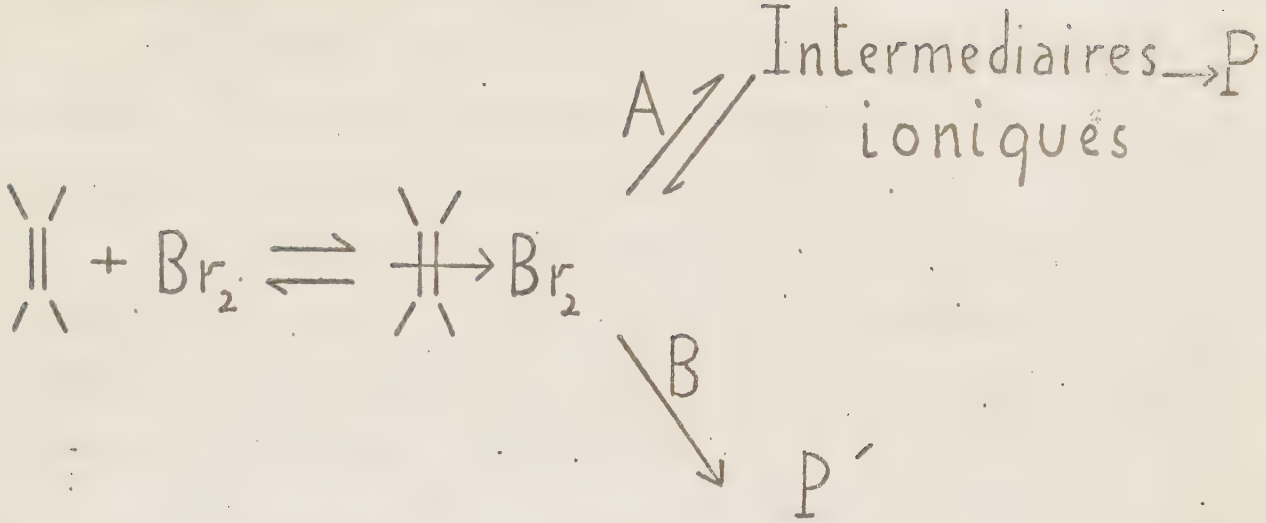
Ces conditions devront être telles que les constantes de vitesse k_I^N, k_{II}^N et k_2 soient suffisamment faibles pour que k_t ne soit plus identifiable à k_1.

Il sera par conséquent nécessaire de conduire une étude cinétique en respectant les trois points suivants:

- le milieu réactionnel devra être exempt de tout nucléophile, tel que bromure Br, puisque ceux-ci réagissent rapidement avec les intermédiaires ioniques.
- le pouvoir nucléophile du solvant devra être le plus faible possible.
  la réactivité des intermédiaires ioniques vis-à-vis des nucléophiles étant également fonction de leur stabilité, le solvant devra également avoir pour caractéristique d'être très ionisant.
- le pouvoir dissociant du solvant devra être faible. Ce solvant devra donc posséder une faible constante diélectrique, puisque celle-ci est liée directement au pouvoir dissociant.

Nous avons vu que, outre le processus d'ionisation unimoléculaire A du C.T.C.E., une deuxième voie réactionnelle bimoléculaire B entre le C.T.C.E. et un nucléophile N pouvait intervenir pour la réaction de bromation (schéma 15).

Schéma 15



La deuxième voie réactionnelle B est liée au pouvoir nucléophile du solvant, alors que le processus d'ionisation unimoléculaire A est lié principalement au pouvoir ionisant du solvant.

Ainsi, un solvant très ionisant et très peu nucléophile favorisera le processus d'ionisation unimoléculaire A que nous nous proposons d'étudier.

Cette dualité possible du mécanisme rendra donc nécessaire de s'assurer que seul le processus d'ionisation A intervient dans nos conditions détudes.

En conclusion, pour qu'une étude cinétique puisse mettre en évidence les étapes de formation des produits de la réaction de bromation, il est principalement nécessaire de conduire cette étude dans un solvant qui présente à la fois les propriétés suivantes : être très peu nucléophile, très ionisant et peu dissociant.

Le critère de mise en évidence cinétique de ces étapes est lié aux écarts entre les valeurs de k_t et celle de k_1. Les valeurs des constantes de vitesse d'ionisation k_1 devant être supérieures à celles de k_t du fait du retour des

intermédiaires vers les réactifs.

Ce critère pose donc un problème nouveau pour la réaction de bromation, celui de la détermination des constantes de vitesse d'ionisation k_1.

En effet, les études cinétiques basées sur la disparition d'un réactif tel que Br_2 permet de déterminer les valeurs des constantes de vitesse k_t mais non celles de k_1, constantes de vitesse d'ionisation.

La mise en évidence des étapes ultérieures à celles de l'ionisation du C.T.C.E. ($k_1 \gg k_t$) sera suivie par l'identification des intermédiaires ioniques impliqués dans le processus de formation des produits. Cette identification sera effectuée par méthode précédemment décrite et utilisée pour la réaction de solvolyse.

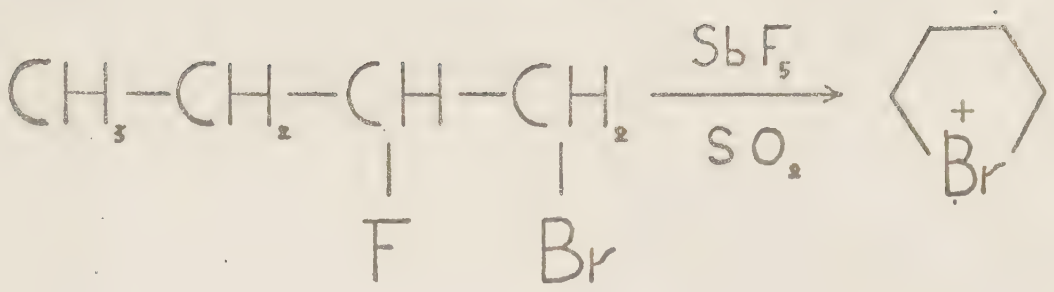
L'ordre de grandeur des constantes de vitesse de la réaction de bromation étant très supérieur à celui de la solvolyse, les méthodes cinétiques électrochimiques (2^a) et spectrocinétiques (2^b) élaborées au laboratoire de Monsieur le Professeur J.E. DUBOIS seront adaptées à de telles mesures.

Outre les résultats cinétiques, une identification des produits de la réaction de bromation, dans ces conditions, sera effectuée.

Cette identification des produits permettra,en effet, d'obtenir des renseignements supplémentaires sur le processus de dissociation des intermédiaires ioniques.

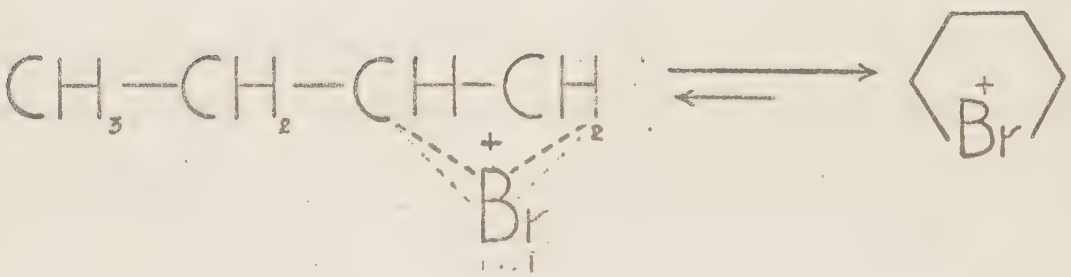
C'est ainsi que OLAH (27) a mis en évidence un réarrangement des ions bromoniums (schémas 16 et 17) correspondant à l'intermédiaire III, dans les milieux superacides, très peu nucléophiles.

Schéma 16



Ce réarrangement ne peut être expliqué que par une plus grande stabilité du cycle à 5 atomes IV comparé au cycle à 3 atomes III (schéma 17).

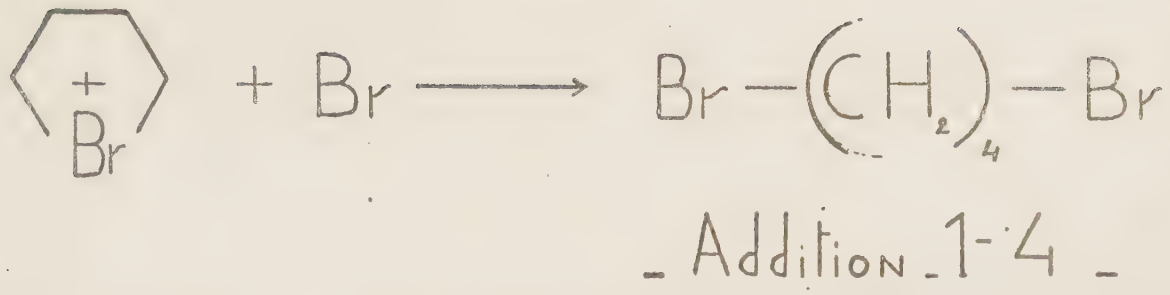
Schéma 17



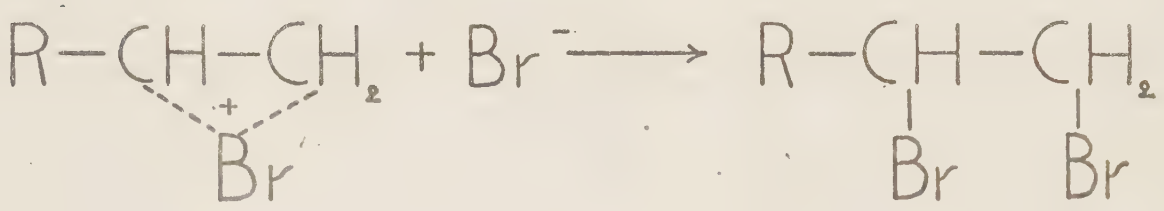
III IV

Des conditions d'étude caractérisées par un pouvoir nucléophile très faible du solvant peuvent permettre, à partir de l'intermédiaire III, un réarrangement tel que celui observé par OLAH. Un tel réarrangement conduit à un produit d'addition 1 - 4 et non 1 - 2 (schéma 18).

Schéma 18



- Addition 1-4 -



- Addition 1-2 -

Ayant ainsi défini les directions principales de notre étude, nous fixerons dans le chapitre suivant les conditions expérimentales nécessaires à sa réalisation.

CHAPITRE II

- DETERMINATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES D'ETUDE DES INTERMEDIAIRES IONIQUES DE LA REACTION DE BROMATION.

CHAPITRE II.

Détermination des conditions expérimentales d'étude des intermédiaires ioniques de la réaction de bromation.

Les conditions expérimentales doivent répondre à plusieurs critères définis par l'analyse précédente consacrée à la caractérisation des intermédiaires ioniques du mécanisme réactionnel.

Ces conditions sont liées principalement à l'existence d'un solvant à la fois très peu nucléophile, très ionisant et peu dissociant.

Ce solvant défini, nous vérifierons que ses propriétés sont compatibles avec une étude cinétique de la réaction de bromation, telle qu'analysée précédemment.

II.1 - Choix du solvant.

Les caractéristiques que doit présenter le solvant ont guidé notre recherche vers des solvants du type super-acide, tels que FSO_3H - SbF_5 - SO_2.

Ces solvants ont en effet permis d'étudier directement un grand nombre d'intermédiaires ioniques dont l'intervention avait été envisagée indirectement (23[a,b],27) par des études cinétiques ou d'identification de produits.(28).

Ces solvants présentent cependant des inconvénients tels que l'on ne peut les utiliser pour une étude cinétique de la réaction de bromation. Ces inconvénients sont les suivants:

- instabilité des réactifs, alcènes et brome;
- difficulté d'obtenir une reproductivité suffisante du milieu réactionnel. Celui-ci doit en effet être préparé par addition de volumes déterminés;
- basses températures exigées pour les mesures;
- viscosité du milieu réactionnel.

Devant ces difficultés, nous nous sommes alors tournés vers un nouveau solvant, l'acide trifluoroacétique, CF_3CO_2H.

Sans citer tous les travaux obtenus récemment dans ce solvant [29a-c], nous en mentionnerons quelques-uns qui mettent en évidence, comparativement aux solvants usuels, ses propriétés essentielles, grand pouvoir ionisant [29a,b, 30a,b] très faible pouvoir nucléophile [29, 30, 31] et dissociant [32].

- Pour la solvolyse d'un composé substitué sur un carbone primaire, tel que le n-$PrOT_s$, le mécanisme est surtout bimoléculaire [33a,b] (constante de vitesse k_s) dans les solvants usuels suffisamment nucléophiles.

Dans CF_3CO_2H, très ionisant et très peu nucléophile, le mécanisme devient, d'une façon prépondérante, un mécanisme d'ionisation unimoléculaire (constante de vitesse k_Δ). Ceci se traduit (tableau 3) par les valeurs comparées suivantes des constantes de vitesse k_Δ et k_s.

Tableau 3.

Solvant	$k_\Delta . 10^6$ (sec^{-1})	$k_s . 10^6$ (sec^{-1})	$\%k_\Delta$
CH_3CH_2OH	$3.80 . 10^{-4}$	19,5	0,002
CH_3CO_2H	$1,03 . 10^{-3}$	0,61	0,168
HCO_2H	0,10	13,1	0,763
CF_3CO_2H	1,48	0,21	87,4

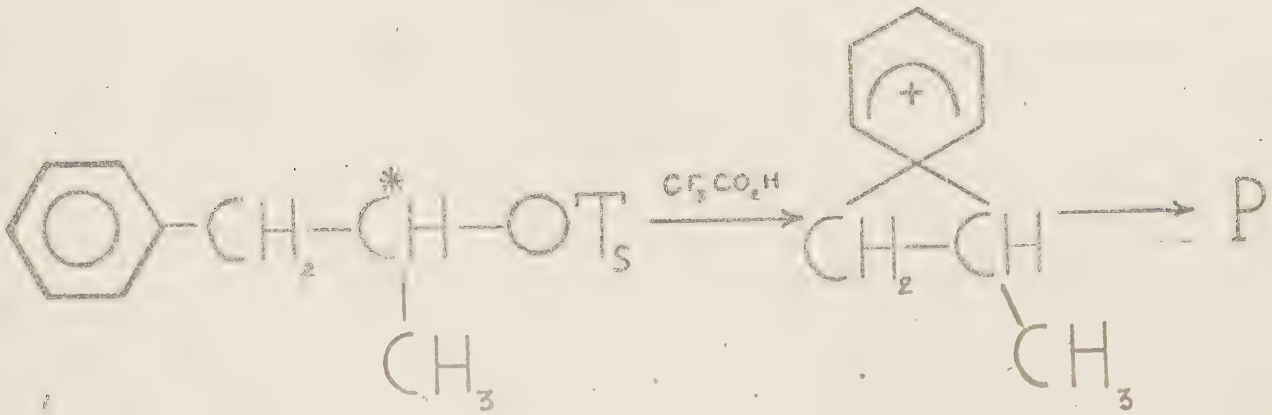
La dualité du mécanisme associé à la solvolyse du substrat nPrOTs a pour conséquence que la constante de vitesse k_t fonction de k_Δ et k_s est plus élevée dans un solvant peu ionisant mais très nucléophile (CH_3CH_2OH, prépondérance du mécanisme bimoléculaire) que dans un solvant très ionisant mais peu nucléophile (CF_3CO_2H, prépondérance mécanisme unimoléculaire).

De ces constantes de vitesse, seules celles correspondant au mécanisme d'ionisation unimoléculaire présentent une relation linéaire réactivité - pouvoir ionisant Y -. La constante de vitesse k_t mesurée par $k_t = \frac{-d(RX)}{dt} / (RX)$ ne présente pas cette linéarité (33a,b) .

Pour un composé optiquement actif tel que $C_6H_5-CH_2-C^*H(-CH_3)-OT_s$, la solvolyse dans CF_3CO_2H s'effectue avec une entière rétention de la configuration (30b) , ce qui traduit le fait que le mécanisme ne fait intervenir qu'un ion phénonium (schéma 19), consécutif à la rupture par

par ionisation de la liaison C - O.

Schéma 19



- Les effets isotopiques α et β pour la solvolyse dans CF_3CO_2H de $(CH_3)_2CH\text{-}OT_s$ sont supérieurs à ceux de tout autre solvant (30^a) précédemment étudié (k_H/k_D = 1,22 pour l'effet isotopique α et 2,12 pour l'effet isotopique (β- d_6).

Ces résultats sont également interprêtés (30^b,33^a) par un grand pouvoir ionisant (un seul mécanisme ne faisant intervenir qu'un intermédiaire ionique) associé à un très faible pouvoir nucléophile (absence du mécanisme bimoléculaire usuel pour les systèmes secondaires comme l'isopropyltosylate).

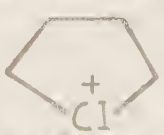
- Une mesure directe du pouvoir nucléophile de différents solvants a été obtenue récemment par la détermination des constantes de vitesse de réaction de ces solvants sur l'ion tetraméthylènechloronium  (34). Ces résultats soulignent également la place particulière de CF_3CO_2H puisque sa constante de vitesse de réaction (tableau 4) est de 10^4 fois plus faible que celle de CH_3CO_2H.

Tableau 4

Solvant	Constantes de vitesse de réaction du solvant sur l'ion tétraméthylène chloronium $k^{3/2}$ ($M^{-1/2}.sec^{-1}$ *)
HCO_2H	$5,6.\ 10^{-2}$
CH_3CO_2H	$4,1.\ 10^{-2}$
CH_2ClCO_2H	$4,2.\ 10^{-3}$
$CHCl_2CO_2H$	$2,3.\ 10^{-4}$
CF_3CO_2H	$8,7.\ 10^{-6}$

* SO_2, -65°C

- Ces résultats sont confirmés par une échelle des pouvoirs nucléophiles de plusieurs solvants, publiée récemment par P.v.R.SCHLEYER (35). . Alors que les valeurs des pouvoirs nucléophiles sont voisines de 0 pour C_2H_5OH, H_2O, CH_3OH, elles sont égales à -2,05 pour CH_3CO_2H et HCO_2H, -5,5 pour FSO_3H et -5,55 pour CF_3CO_2H.

- La constante diélectrique de CF_3CO_2H étant faible (8,42 à 25°C) (35^{a-b}) , son pouvoir dissociant est également faible (32).

Pour CH_3CO_2H, de constante diélectrique 6,20 , les constantes d'équilibre de dissociation des paires d'ions sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} (10^{b},$37^{a,b}$).

Alors que les constantes K de l'équilibre $Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$ sont respectivement dans les solvants H_2O, CH_3CO_2H et CH_3OH de 15,8 , 150 et 177 à 25°C, une limite supérieure de cette constante d'équilibre dans CF_3CO_2H a été évaluée à 0,9 ([38a-c],3 9). Cette faible valeur de la constante d'équilibre constitue un facteur important de simplification, du fait que dans les autres solvants, la présence de Br_3^- conduit toujours à discuter de son rôle dans le mécanisme réactionnel de la bromation.

- L'ensemble de ces résultats montre que CF_3CO_2H satisfait aux critères nécessaires à notre étude.

Nous allons vérifier directement ces critères sur la réaction de bromation.

Ceci nous conduit à:

- identifier les produits de la réaction de bromation dans CF_3CO_2H pour mesurer le pourcentage de produit dibromé. Ce pourcentage est lié au pouvoir nucléophile et ionisant du solvant. CF_3CO_2H étant un acide fort ($H_o = -3,4$)([36b],40), cette identification nous renseignera sur le degré de compétition entre protonation et addition des alcènes.

II.2 - Choix des réactifs.

Nous avons montré que le processus de dissociation des intermédiaires ioniques est fonction de la structure des substrats subissant ce processus de dissociation.

Pour étudier l'influence de cet effet de structure sur le processus de dissociation des intermédiaires ioniques

de la réaction de bromation, nous avons fixé notre choix sur la série allylique $R-CH_2-CH=CH_2$. La réactivité de cette série présente l'avantage d'être très sensible aux effets inducteurs du substituant R-. C'est ainsi que lorsque R passe du substituant éthyle CH_3-CH_2- au substituant nitrile $-C\equiv N$, la réactivité dans CH_3OH ou H_2O varie d'un facteur 10^6 . Cette série présente en outre l'avantage d'être très homogène, les effets stériques ou d'hyperconjugaison du centre réactionnel restant constants quel que soit le substituant R-. Les variations de la réactivité avec le substituant ne sont dus qu'à l'effet électronique de celui-ci.

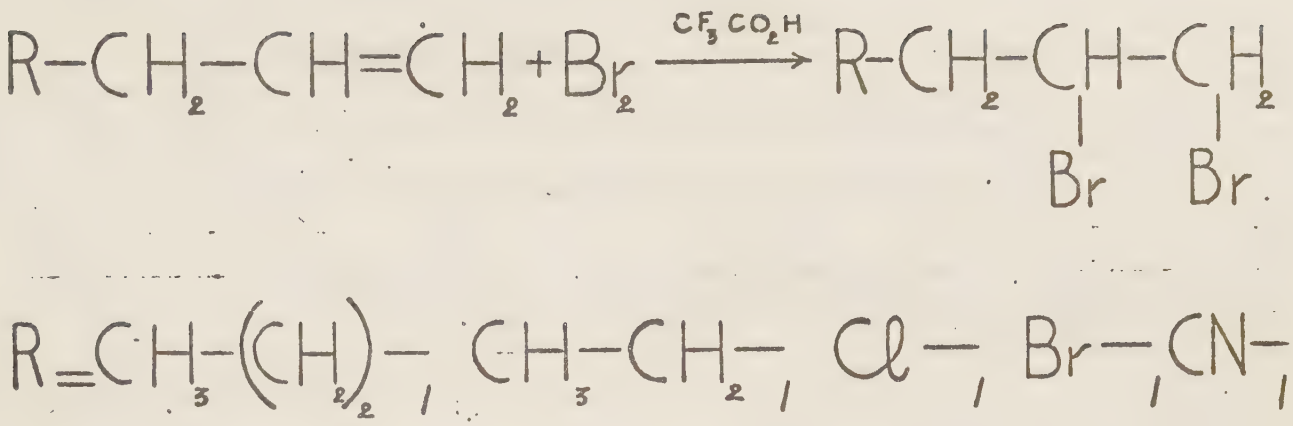
II.3 - Identification des produits de la réaction de bromation des alcènes $R-CH_2-CH=CH_2$ dans CF_3CO_2H.

Les produits de la réaction de bromation dans CF_3CO_2H de cinq alcènes allyliques $R-CH_2-CH=CH_2$ ont été identifiés, en l'absence de tout nucléophile. Ces alcènes ont été choisis pour couvrir toute la gamme de réactivité de $R=CH_3-(CH_2)_2-$ et CH_3-CH_2- à R=Cl- et Br- et $R=-C\equiv N-$.

Ces cinq alcènes ne conduisant respectivement qu'à un seul produit de réaction (cf. Partie Expérimentale), correspondant uniquement à l'addition des 2 atomes de Br sur les 2 carbones porteurs de la double liaison (schéma 20).

Aucune addition 1-4 n'est constatée pour les alcènes ayant au moins 4 atomes de carbone (Hexène-1 et Pentène-1).

Schéma 20



Aucun produit d'addition mixte $R-CH_2-\underset{\underset{CO_2-CF_3}{|}}{CH}-CH_2-Br$

de même qu'aucun produit correspondant à l'addition de CF_3CO_2H , $R-CH_2-\underset{\underset{CO_2CF_3}{|}}{CH}-CH_3$, n'a pu être décelé en chromatographie.

Les produits de réaction ont été caractérisés par R.M.N., spectrographie de masse, I.R. et constantes physico-chimiques.

Cette identification des produits de la réaction de bromation dans CF_3CO_2H permet de tirer plusieurs conclusions:

— 1) Le pouvoir nucléophile de CF_3CO_2H est si faible qu'aucune incorporation de solvant n'a lieu sur les produits d'addition. Ceci montre que les constantes de vitesse de réaction nucléophile de CF_3CO_2H sur les intermédiaires ioniques sont très inférieures à celles de formation des dérivés dibromés à partir des réactifs.

Ce premier résultat confirme donc notre choix de CF_3CO_2H comme solvant: les intermédiaires ioniques ne sont pas captés par ce solvant, ce qui est une condition favora-

ble pour leur mise en évidence cinétique par un retour de ceux-ci vers les réactifs Alcène + Br_2.

On pourrait cependant concevoir que le produit dibromé se forme en deux étapes par le mécanisme suivant :

- formation d'un produit d'addition mixte :

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 \;+\; Br_2 \xrightarrow{CF_3CO_2H} R\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CO_2\text{-}CF_3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2Br + Br^-$$

- solvolyse de ce produit d'addition mixte par Br^- pour former le produit dibromé :

$$R\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CO_2\text{-}CF_3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}Br + Br^- \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}} + CF_3CO_2^-$$

L'addition 100% trans, observée dans CF_3CO_2H (cf. chapitre ultérieur - partie expérimentale) permet de rejeter cette interprétation. Cell-ci correspondrait en effet globalement à une addition cis (2 fois trans = cis).

Les résultats de l'identification des produits de réaction dans CF_3CO_2H peuvent être comparés à quelques-uns obtenus dans CH_3CO_2H . Dans ce dernier solvant, si la bromation de Styrènes conduit à une quantité assez importante de produits d'addition mixte (1-acétoxy, 2-bromo styrènes), de 30 à 13% suivant le substituant sur le cycle, la bromation des cis et trans butène-2 ne conduit qu'à 2% de produit d'addition mixte, acétoxy-2, bromo-3 butane, comme montré par l'absorption du carbonyl en I.R. (8).

Nos résultats sont donc parfaitement en accord avec le pouvoir nucléophile beaucoup plus faible de CF_3CO_2H de CF_3CO_2H comparativement à CH_3CO_2H.

Il faut cependant noter que la réaction de chloration d'alcènes conduit à une formation importante de produit d'addition mixte (24e). Mais, là encore, CF_3CO_2H se révèle comme le solvant le moins nucléophile, comme on peut en juger d'après les résultats consignés dans le tableau 5.

Tableau 5

Solvant	(Produit mixte) / (Produit dichloré)		
	Cis Pentène-2	Trans Pentène 2	Pentène 1
CH_3OH	10,7	5,4	11,2
HCO_2H	3,6	I,6	3,4
CH_3CO_2H	0,87	0,30	0,85
CF_3CO_2H	0,20	0,095	0,20

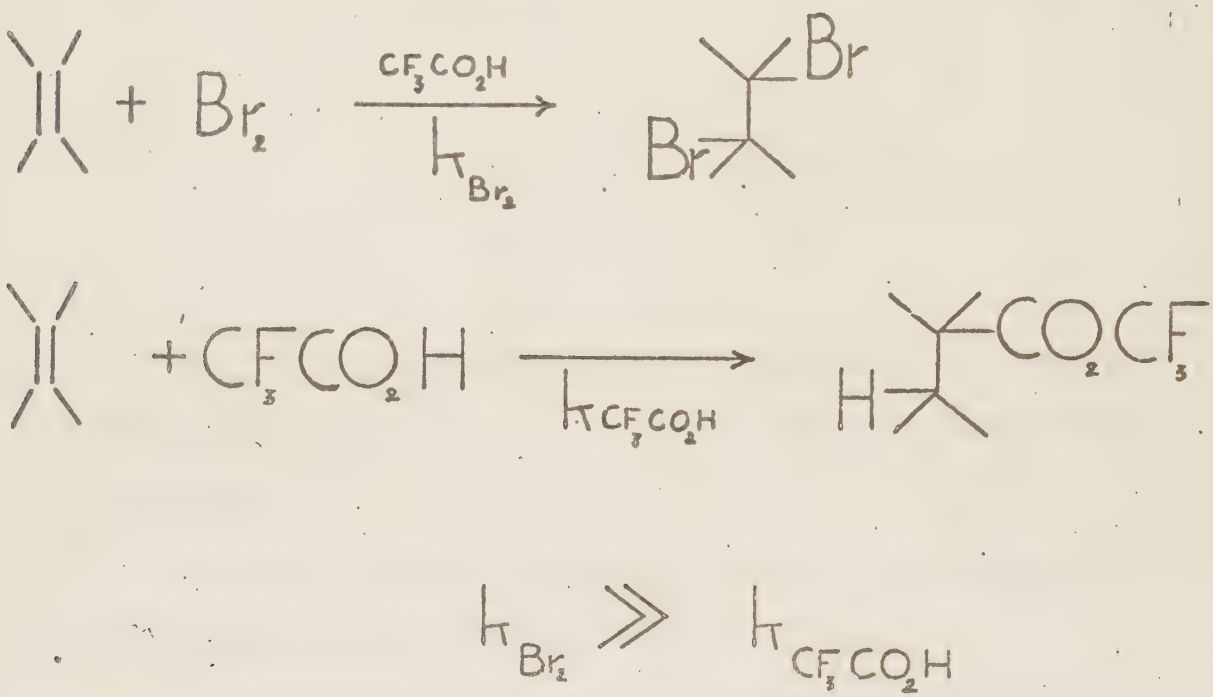
-2) L'absence de produit d'addition mixte pour la réaction de bromation dans CF_3CO_2H exclut , dans ce solvant , un mécanisme bimoléculaire tel que mentionné sur le schéma (15) Ce mécanisme bimoléculaire conduirait en effet à une incorporation de CF_3CO_2H, seul nucléophile potentiel dans le milieu

réactionnel .

Ce résultat permet de retenir , comme seul mécanisme dans ce solvant, celui d'ionisation , correspondant à une formation des produits par l'intervention d'intermédiaires ioniques.

-3) Aucun produit d'addition de CF_3CO_2H sur les alcènes n'est décelé. Ceci traduit le fait que les constantes de vitesse de bromation sont très supérieures à celles de l'addition de CF_3CO_2H sur les alcènes (Schéma 21), malgré la force de cet acide (H_o= -3,4) (36[b],40).

Schéma 21



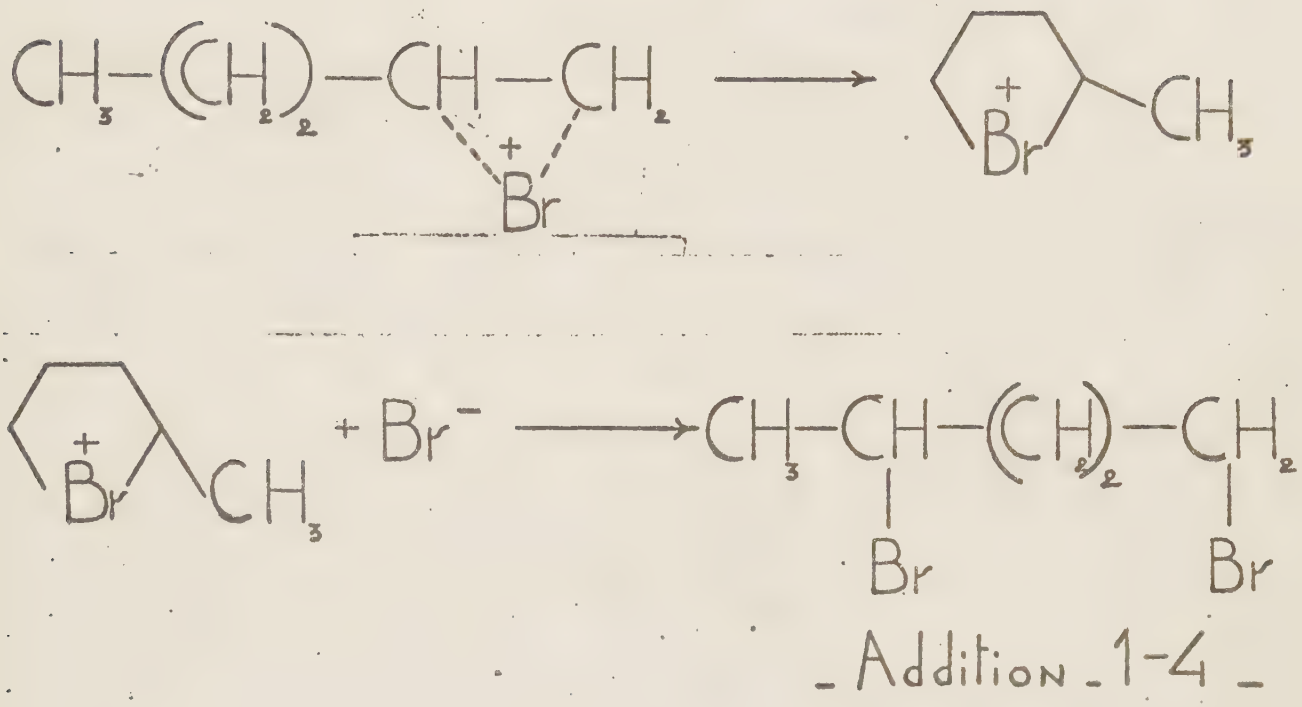
Ce fait sera confirmé par les valeurs des constantes de vitesse de bromation et de celles de l'addition de CF_3CO_2H.

-4)Absence de produit d'addition 1-4.

Un réarrangement tel qu'observé par OLAH (27) d'un intermédiaire ionique de type bromonium (schéma 22)

à 3 atomes en un intermédiaire à 5 atomes conduirait à un produit d'addition 1-4.

Schéma 22



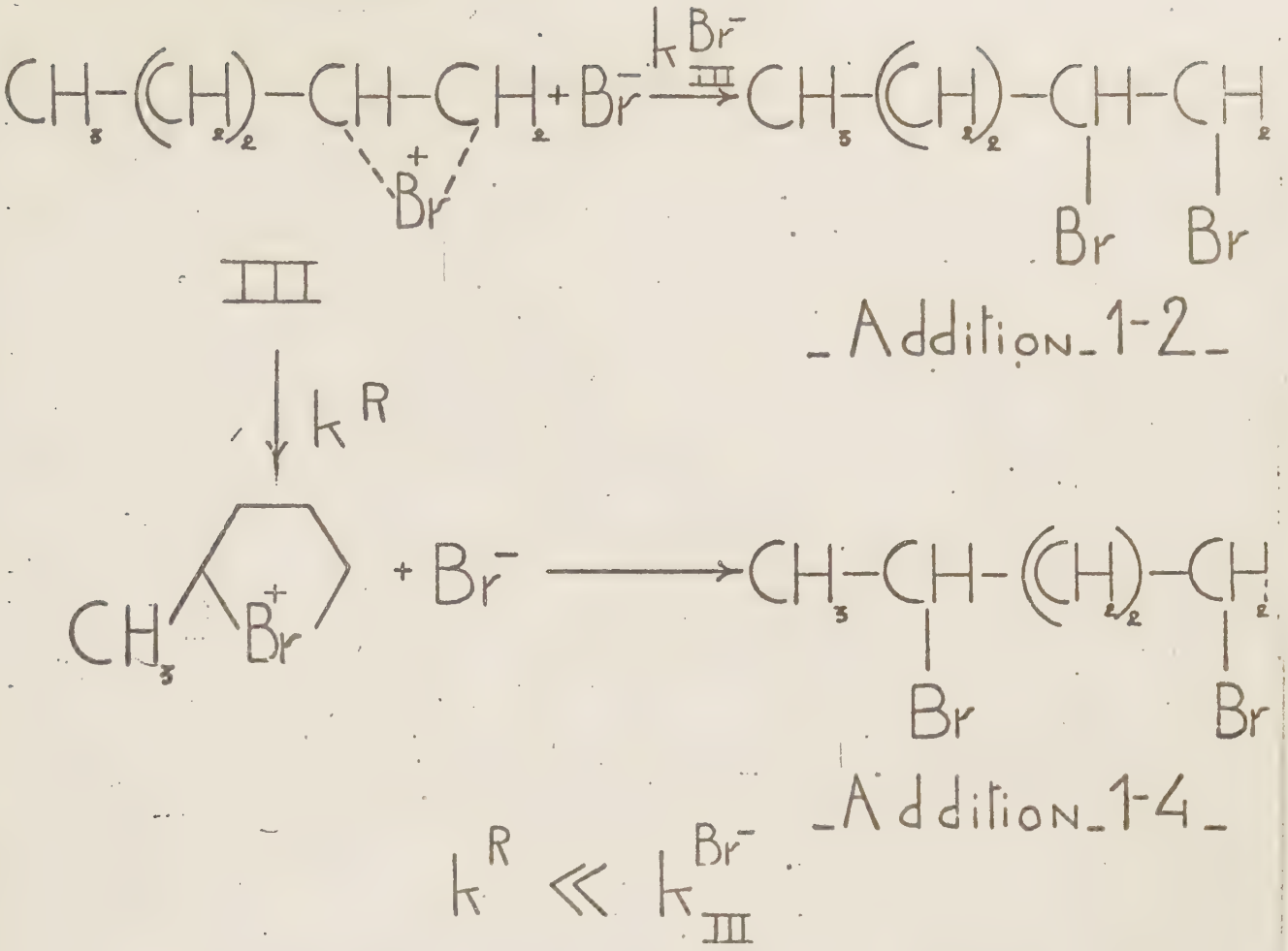
Deux raisons peuvent être à l'origine de l'absence de produit d'addition 1-4 pour la bromation du pentène-1 et de l'hexène-1:

- La dissociation s'effectue jusqu'à la formation de l'intermédiaire III (schéma 23)

La réaction de l'ion Br^- formé lors de cette dissociation sur l'intermédiaire III est plus rapide que le réarrangement de cet intermédiaire ou $k^R \ll k^{Br^-}_{III}$.

- La dissociation n'arrive pas au stade de l'intermédiaire III, le produit dibromé 1-2 se forme par attaque nucléophile sur l'intermédiaire I.

Schéma 23

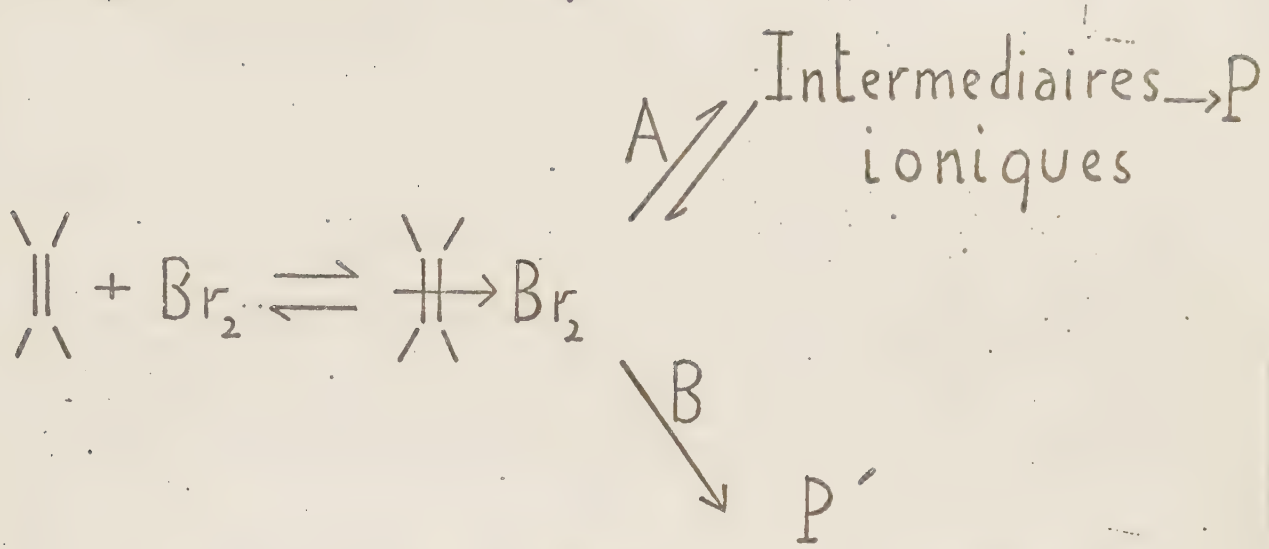


II.4 - Identification des produits de la réaction de bromation des alcènes $R-CH_2-CH-CH_2$ dans CF_3CO_2H en présence de LiCl .

Les résultats de l'identification des produits dans CF_3CO_2H ont montré qu'aucune incorporation de nucléophile n'avait lieu . Il peut en être très différemment en présence d'un sel tel que LiCl .

Nous avons noté que deux voies réactionnelles pouvaient conduire aux produits . Celle , A , correspondant à un processus d'ionisation unimoléculaire du C.T.C.E , tel que dans CF_3CO_2H et une voie réactionnelle compétitive , B , correspondant à une réaction d'un nucléophile N sur le C.T.C.E. (Schéma 15)

Schéma 15



L'incorporation du sel LiCl sous la forme de dérivé mixte chlorobromé CB peut provenir de ces deux voies réactionnelles :

-Une réaction de LiCl sur les intermédiaires ioniques formés par le processus A conduit au dérivé chlorobromé CB .

-Une réaction de LiCl par le processus B conduit également au produit chlorobromé CB .

Une évaluation maximum de l'importance du processus bimoléculaire B nous sera fourni par une mesure des rapports des concentrations de dérivé chlorobromé CB et dibromé DB en présence de LiCl . Cette évaluation est maximum puisque l'on suppose que l'intégralité du dérivé CB peut provenir du processus bimoléculaire B .

- Pour éviter une addition de CF_3CO_2H sur le chlorure d'allyle ,alcène choisie pour cette étude, et pour que ce dernier reste en concentration très faible devant celle de LiCl, cet alcène a été ajouté goutte à goutte au milieu

réactionnel .

Les concentrations de LiCl ont été fixées à 0,1 ,0,5 et 1 $m.l^{-1}$, la quantité totale d'oléfine après addition correspond à $1m.l^{-1}$, celle de Br_2 à 1 $m.l^{-1}$ également .

Les produits de la réaction de bromation du chlorure d'allyle en présence de LiCl dans CF_3CO_2H ont été identifiés comme ceux d'un produit chlorobromé CB et dibromé DB (Les détails de l'identification sont exposés dans la partie expérimentale) .

Les rapports des concentrations de produit mixte DB, chlorobromé et de produit dibromé DB sont reportés dans le tableau 6 .

Tableau 6

(CB) / (DB)	(LiCl) $m.l^{-1}$
0,397	1
0,214	0,5
0,075	0,1

On remarque que pour la concentration la plus élevée de LiCl , ce rapport ne s'élève qu'à 0,4 .

Par conséquent, même si on fait l'hypothèse que l'intégralité du produit chlorobromé CB provient du processus bimoléculaire B , une proportion prépondérante de produit ,le produit dibromé, provient d'un mécanisme sans assistance nucléophile, le produit chlorobromé n'étant pas solvolysé par les ions Br^- .

Le mécanisme de formation des produits par l'intervention du processus d'ionisation unimoléculaire du C.T.C.E, A, est donc prépondérant dans CF_3CO_2H en présence de LiCl.

L'ensemble de ces résultats montre que CF_3CO_2H satisfait aux conditions nécessaires pour effectuer une étude cinétique des étapes de formation des intermédiaires ioniques du processus d'ionisation unimoléculaire .

Les études cinétiques de la réaction de bromation dans CF_3CO_2H seront donc exposées dans les chapitres suivants .

CHAPITRE III

- DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE DE BROMATION k_t ET D'IONISATION k_1 DES ALCENES ALLYLIQUES DANS CF_3CO_2H .

-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE III.

Détermination des constantes de vitesse de bromation k_t et d'ionisation k_i des alcènes allyliques dans CF_3CO_2H .

III.1 - Constantes de vitesse de bromation k_t.

Pour couvrir conjointement l'ensemble du domaine de réactivité de la série des alcènes allyliques $R\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2$ étudiées , deux méthodes mises au point au laboratoire ont été utilisées =

Les méthodes couloampérométrique (2^a) et spectrocinétique (2^b) (Partie expérimentale) .

Les constantes de vitesse k_{exp} correspondent à la réaction d'addition de Br_2 sur les alcènes suivant le schéma:

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2 + Br_2 \xrightarrow[CF_3CO_2H,\ 25°c]{k_{exp}} \text{Produits}$$

Les constantes de vitesse expérimentales k_{exp} vérifient la relation (9) $k_{exp} = -\dfrac{d(Br_2)}{dt} \Big/ (Al)(Br_2)$

L'ordre cinétique de la réaction par rapport aux réactifs alcènes A et brome Br_2 étant égales à l'unité , cette relation montre que les constantes de vitesse k_{exp} sont directement identifiables aux constantes de vitesse k_t définies précedemment .

Par la méthode spectrocinétique, les constantes de vitesse k_t sont obtenues directement en absence de sel .

La méthode couloampérométrique nécéssitant la présence d'ions bromure Br^- pour la production électrolytique du brome, la dépendance linéaire de la constante de vitesse k_{exp} en fonction de la concentration de LiBr (plus soluble que NaBr dans CF_3CO_2H) permet une détermination précise de k_{exp} et donc de k_t à $(Br^-) = 0$.

Du fait de la faible valeur de la constante K de l'équilibre $Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$ (limite supérieure estimée de K 0,9) (39) , les constantes de vitesse k_{exp}, mesurées par la méthode couloampérométrique, pour le domaine de concentration utilisé en LiBr, sont assimilables aux constantes de vitesse k_t (39) . C'est ainsi que pour une concentration de $10^{-1} m.l^{-1}$ de LiBr, k_t vérifie la relation (10) $k_{exp} < k_t < k_{exp}.1,09$.

Pour les alcènes dont la réactivité peut être mesurée par les deux méthodes, les constantes de vitesse k_t sont identiques à celles obtenues par extrapolation à $(Br^-) = 0$, mesurées par couloampérométrie.

Les détails expérimentaux des mesures des constantes de vitesse k_t sont reportés dans la partie expérimentale correspondante .

Les valeurs des constantes de vitesse k_t de bromation dans CF_3CO_2H ainsi que les méthodes utilisées sont reportées dans le tableau 7 .L'ensemble des constantes de vitesse k_t couvre un domaine de réactivité expérimental $D_e = 8$ (-2,2) (le rapport des réactivités pour R= CH_3-CH_2- et -CN est de 8 u.l, la réactivité la plus basse pour R= CN étant égale à -2,2) .

Tableau 7

Valeurs expérimentales des constantes de vitesse k_t de bromation d'alcènes allyliques dans CF_3CO_2H .

R (de $R-CH_2-CH-CH_2$)	$k_t(l.m^{-1}.sec.^{-1})$ (1)	Méthodes (2)
CH_3-CH_2-	$6,9 . 10^5$	CA
CH_3-	$4,83. 10^5$	CA
H-	$2,2 . 10^5$	CA
$(CH_3)_3C-$	$1,4 . 10^5$	CA
C_6H_5-	$4,6 . 10^4$	CA
HO-	$7,0 . 10^1$	SC,CA
C_2H_5-O-	$2,25. 10^1$	SC
Br-	$1,87. 10^1$	SC
Cl-	$1,75. 10^1$	SC,CA (3)
CH_3-CO_2-	3,33	SC,CA
CN-	$6,66. 10^{-3}$	SC

(1) 25°c, (LiBr) = 0

(2) CA, méthode couloampérométrique

SC, méthode spectrocinétique

(3) cf. partie expérimentale

Lors de l'identification des produits de la réaction de bromation dans CF_3CO_2H, nous avons vérifié l'absence de produits dus à l'addition de ce solvant sur les alcènes, tel que représenté sur le schéma 24 .

Schéma 24

Les valeurs précédentes des constantes de vitesse k_t de bromation dans CF_3CO_2H (Tableau 7) et les constantes de vitesse d'addition de CF_3CO_2H (Tableau 8) confirment ces résultats ([41a,b]) =les constantes de vitesse de bromation dans CF_3CO_2H sont largement supérieures à celles de l'addition de CF_3CO_2H qui peuvent donc être négligées .

Tableau 8

R(de $R-CH_2-CH-CH_2$)	k ($sec.^{-1}$) addition CF_3CO_2H	k_t ($l.m^{-1}.sec.^{-1}$) addition Br_2 dans CF_3CO_2H
CH_3-CH_2-	$11,4.10^{-4}$ (1)	$6,90.10^5$
CH_3-	$12,0.10^{-4}$ (1)	$4,83.10^5$
$(CH_3)_3C-$	$84,0.10^{-6}$ (2)	$1,40.10^5$

(1) Constante de vitesse mesurée à 60°c ([41a])

(2) Constante de vitesse mesurée à 35°c ([41b])

(3) Ce travail, constantes de vitesse mesurées à 25°c .

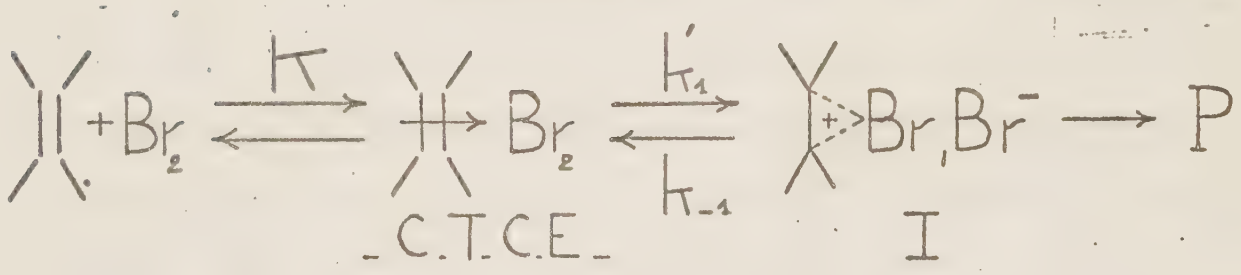
Puisque nous avons déterminé les constantes de vitesse k_t de l'expression $k_t = -\frac{d(Br_2)}{dt} / (Al)(Br_2)$, nous envisagerons maintenant la détermination des constantes de vitesse d'ionisation k_1 définies dans le chapitre I .

III.2 - Détermination des constantes de vitesse d'ionisation pour la réaction de bromation dans CF_3CO_2H .

III.2.1 - Méthodes de détermination

Les constantes de vitesse d'ionisation k_1 correspondent à la formation du premier intermédiaire ionique I, sous forme d'une paire d'ions (Schéma 25).La constante de vitesse d'ionisation k_1 est donnée par la relation $k_1 = K \cdot k'_1$.

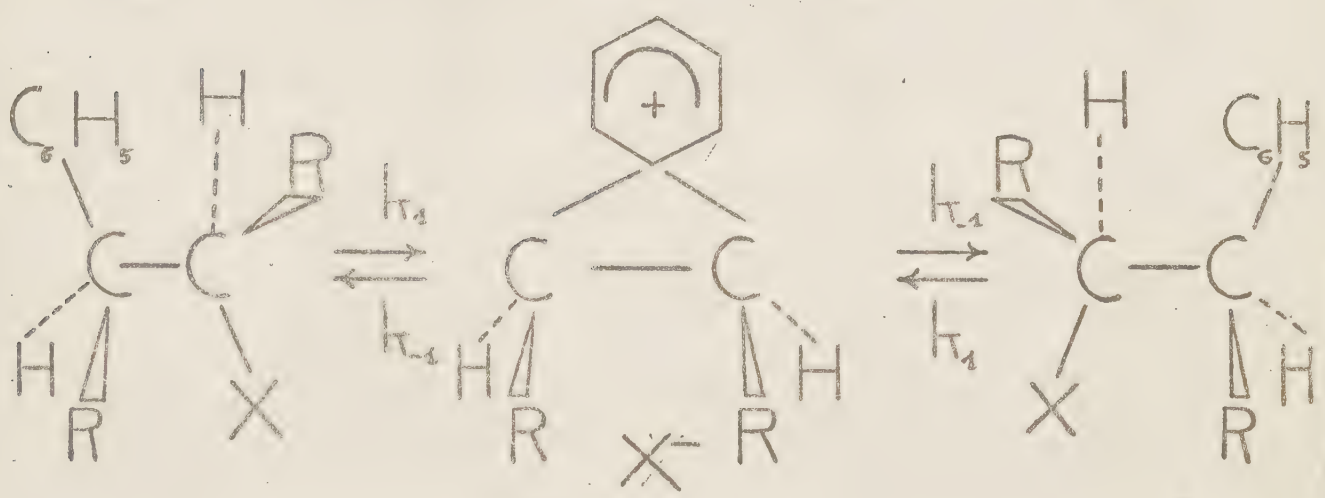
Schéma 25



Pour la réaction de solvolyse , il est possible de mesurer directement les constantes de vitesse d'ionisation k_1. En effet, le processus d'ionisation en paire d'ions et le retour de cette paire d'ions d'un composé R-X ,isomère opti-

que pur tel que C_6H_5-CH(CH_3)-CH(CH_3)-X , correspond à la perte de son activité optique (Schéma 26).

Schéma 26



La constante de vitesse polarimétrique k_α correspondant à la variation de l'angle de polarisation α en fonction du temps, constitue une mesure directe de la constante de vitesse d'ionisation k_1 .La détermination de k_1 (k_α)et de k_t pour la solvolyse du bromure de norbornyle dans CH_3CO_2H conduit ainsi à un rapport k_1 / k_t de 25 , ce rapport n'étant que de 5 dans HCO_2H (9) du fait du pouvoir nucléophile plus élevé de HCO_2H comparativement à CH_3CO_2H .

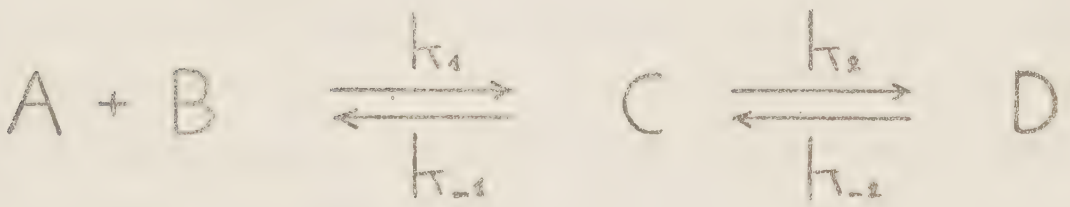
L'examen du processus d'ionisation en paire d'ions I pour la réaction de bromation (Schéma 25) montre qu'aucune modification d'une propriété physique mesurable de l'alcène

n'est liée directement à l'étape de formation de cet intermédiaire ionique I.

En conséquence, on ne peut mesurer directement, par une telle méthode, les constantes de vitesse d'ionisation k_1.

Les méthodes de relaxation (42) permettent de déterminer les constantes de vitesse individuelles d'un système équilibré tel que celui mentionné sur le schéma 27 .

Schéma 27



Bien que notre système chimique ne soit pas formellement un équilibre, les étapes de formation et de dissociation des intermédiaires ioniques constituent un équilibre .Nous avons donc essayé , sur le système le moins réactif (Butènenitrile, $k_t = 6{,}66.10^{-3}$ $l.m^{-1}.sec.^{-1}$ à 25°c dans CF_3CO_2H) une méthode de relaxation par saut de température, T-Jump. L'exploitation des résultats de cette méthode, basés sur les temps de relaxation, s'est heurtée à un problème technique du à une absorption trop importante de CF_3CO_2H. En effet, une durée de demi-vie $\tau_{1/2}$ suffisante pour une étude par relaxation nécessite des concentrations faibles de réactifs et donc une absorption relative importante du solvant .

Ces difficultés ne permettant pas, à l'heure actuelle, une mesure directe des constantes de vitesse d'ionisation k_1 celles-çi seront calculées indirectement sur la base des relations linéaires d'énergie libre , obtenues au laboratoire .

III.2.2 - Calcul des constantes de vitesse d'ionisation k_1 .

Nous avons vu (Chapitre I), que dans les solvants nucléophiles, les constantes de vitesse k_t sont identifiables avec les constantes de vitesse d'ionisation k_1, du fait de la grande vitesse de réaction des nucléophiles sur les intermédiaires ioniques .Pour ces solvants nucléophiles, une relation linéaire d'énergie libre entre la réactivité (log k_{Br_2}) et le pouvoir ionisant du solvant (Y), défini à partir dela solvolyse unimoléculaire du chlorure de Tertio-Butyle, a été mise en évidence au laboratoire ([1a,d]) .Pour le Pentène-1, cette relation (11) $\log k_{Br_2} = 1,16\ Y + 5,40$ (k_{Br_2} en $l.m^{-1}.mn^{-1}$) s'étend sur une gamme de réactivité de 10^8, le solvant le plus ionisant, H_2O,(Y = 3,50) étant aussi très nucléophile .

Cette sensibilité au pouvoir ionisant du solvant semble indépendant de la structure des alcènes allyliques puisque , pour les autres substrats étudiés dans H_2O et CH_3OH, la pente de la réactivité en fonction de Y est également voisine de l'unité ([3c]).

Cette dépendance de la réactivité des alcènes allyliques en fonction du pouvoir ionisant Y, dans les solvants

principalement hydroxylés constitue un premier critère en faveur de l'unicité d'un mécanisme d'ionisation unimoléculaire et de l'identification , dans ces solvants, de la constante de vitesse expérimentale et de la constante de vitesse d'ionisation k_1. Un deuxième critère est relatif aux corrélations C/A (3^b), réactivités log k_{Br_2} , effets inducteurs σ obtenues dans CH_3OH et H_2O sur une large population d'alcènes allyliques . Une dualité de mécanismes, unimoléculaire et bimoléculaire tel que définis dans le chapitre I , conduirait en effet à une absence de relation linéaire puisque ces deux mécanismes ne présentent pas la même sensibilité aux effets de structure .

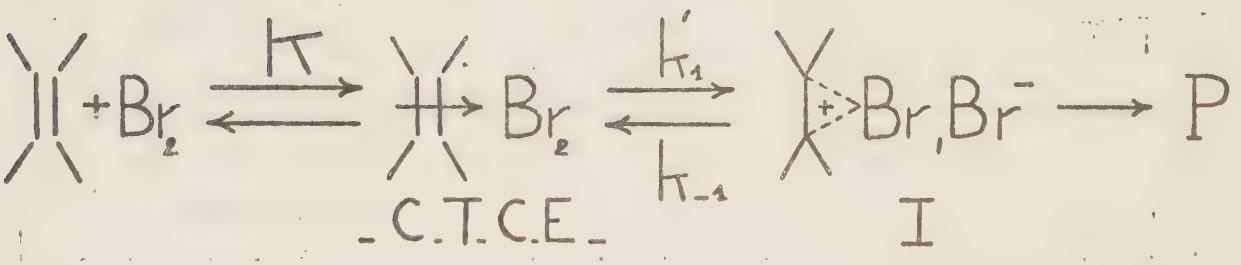
Ainsi, la connaissance du pouvoir ionisant Y de CF_3CO_2H et son application aux relations linéaires réactivité -pouvoir ionisant permettra de calculer pour ce solvant, les constantes de vitesse d'ionisation k_1 et de les comparer aux constantes de vitesse k_t obtenues précédemment. Cette méthode de calcul est justifiée par la linéarité très satisfaisante et le large domaine d'application des relations linéaires réactivité-pouvoir ionisant .

La valeur du pouvoir ionisant Y de CF_3CO_2H peut être obtenue à partir des études cinétiques de solvolyse que S.WINSTEIN et coll. (33^a,43) ont effectué dans ce solvant ainsi que dans C_2H_5OH, CH_3CO_2H et HCO_2H. Ces auteurs ont mesuré effectivement les constantes de vitesse d'ionisation k_1 dans ces solvants compte tenu des étapes de retour extrêmement importantes dans CF_3CO_2H (43) et à un moindre degré dans CH_3CO_2H .

De plus, puisque les valeurs des pouvoirs ionisants ainsi obtenus pour les solvants C_2H_5OH , CH_3CO_2H et HCO_2H , sont en accord excellent avec les valeurs mesurées directement, nous avons retenu la valeur $Y \geqslant 4,2$ pour CF_3CO_2H à laquelle conduisent ces études cinétiques .

L'application de la valeur du pouvoir ionisant Y de CF_3CO_2H aux relations linéaires réactivité - pouvoir ionisant de la réaction de bromation permet ainsi d'obtenir indirectement les constantes de vitesse d'ionisation k_1 ($K \cdot k_1'$) des réactifs Alcène + Br_2 en intermédiaire ionique I du schéma 25.

Schéma 25



Certains substituants ,en particulier ceux possédant un hétéroatome, subissent une modification importante des effets inducteurs par liaison hydrogène avec CF_3CO_2H (44[a,b],41[b],45). Cette modification, mise en évidence par TAFT (44[a,b]) par des mesures de R.M.N et vérifiée par PETERSON (41[a,b]) pour la réaction d'addition de CF_3CO_2H sur les alcènes , augmente l'effet électroattracteur des substituants (Tableau 9) (45).

Tableau 9

Valeurs des effets inducteurs σ_I des substituants hétéroatomiques dans CF_3CO_2H et dans les solvants nucléophiles.

Substituants R	σ_I Solvants nucléophiles	σ_I CF_3CO_2H TAFT, R.M.N.
$-O-C_2H_5$	0,25	0,51
-O-H	0,25	-
$-CO_2-CH_3$	0,39	0,60
-CN	0,56	0,74

Nous n'avons donc retenu pour le calcul des constantes de vitesse k_1 que les substituants dont les effets inducteurs ne sont pas modifiés par CF_3CO_2H.

Les valeurs des constantes de vitesse k_1 sont reportées dans le tableau 10, ainsi que les valeurs des constantes de vitesse k_t correspondantes.

Tableau 10

Valeurs calculées des constantes de vitesse d'ionisation k_1 et constantes de vitesse de bromation k_{t1} dans CF_3CO_2H.

R (1)	k_1 CF_3CO_2H (2) $l.m^{-1}.sec^{-1}$ 25°C	k_t CF_3CO_2H (3) $l.m^{-1}.sec^{-1}$ 25°C
CH_3-CH_2-	$3,2 . 10^8$	$6,9 . 10^5$
H-	$5,0 . 10^7$	$2,2 . 10^5$
$(CH_3)_3C-$	$4,0 . 10^7$	$1,4 . 10^5$
C_6H_5-	$1,6 . 10^7$	$4,6 . 10^4$
Cl-	$4,0 . 10^4$	$1,75 . 10^1$

(1) Les effets inducteurs de substituants hétéroatomiques pouvant être fortement modifiés par CF_3CO_2H (par formation de liaison hydrogène), seuls les substituants dont les effets inducteurs sont insensibles à ce solvant (44[a,b]) ont été retenus ici.

(2) Méthode de calcul exposée dans ce chapitre

(3) Valeurs expérimentales déterminées lors de ce travail.

L'examen du tableau 10 montre que les valeurs des constantes de vitesse d'ionisation k_1 sont très supérieures à celles des constantes de vitesse k_t.

Avant de discuter ces valeurs, nous pouvons faire les remarques suivantes:

- Les écarts entre les constantes de vitesse d'ionisation k_1 et k_t varient entre 10^2 et 10^3 suivant le substituant R de l'alcène $R-CH_2-CH = CH_2-$.
- L'ordre de grandeur des écarts, 2 à 3 u.l, est très supérieur à l'incertitude observée (0,2 u.l) sur la relation linéaire $\log k_t = f(Y)$ ($I^{a,d}$) .
- Les valeurs de ces écarts sont basées sur une valeur minimale du pouvoir ionisant Y de CF_3CO_2H.

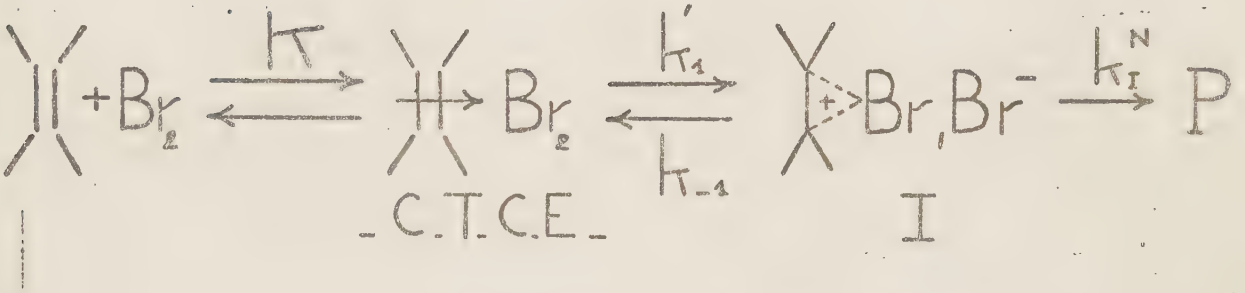
Les écarts entre les constantes de vitesse d'ionisation k_1 et k_t sont donc significatives : la formation de l'intermédiaire I est plus rapide que la disparition de l'alcène A et du brome Br_2 du fait que par les étapes de retour, lorsque l'intermédiaire ionique I est formé, il peut revenir aux réactifs. Ceci est en accord avec le faible pouvoir nucléophile de CF_3CO_2H, les intermédiaires ioniques,une fois formés, ne sont pas captés par celui-ci contrairement aux solvants nucléophiles.

Ces résultats sont également en accord (43) avec ceux obtenus récemment pour la réaction de solvolyse dans CF_3CO_2H puisque c'est dans ce solvant que le retour vers les réactifs y est le plus important.

Puisque la constante de vitesse k_t ne se réduit pas à la constante de vitesse d'ionisation k_1, son expression analytique est fonction, d'une part des constantes de vitesse de formation et de retour des intermédiaires ioniques et, d'autre part, des constantes de vitesse nucléophiles de formation des produits, comme montré au chapitre I.

Nous illustrerons ces résultats sur le schéma réactionnel 28 très simplifié puisque ne faisant intervenir qu'un seul intermédiaire ionique I. L'expression de la constante de vitesse k_t, définie par $k_t = -\frac{d(Br_2)}{dt} / (Al)(Br_2)$ est donnée par la relation(12) $k_t = k_1 / (1 + \frac{k_{-1}}{k_I^N})$.

Schéma 28



Dans les solvants nucléophiles, l'intermédiaire ionique I est capté rapidement (valeurs élevées de k_I^N) et la constante de vitesse de bromation k_t est identifiable à la constante de vitesse d'ionisation $k_1 = Kk'_1$. C'est pourquoi les étapes de retour n'ont pu être mises en évidence dans les solvants nucléophiles.

Par contre, dans des conditions de très faible nucléophilité, l'intermédiaire ionique I ne peut être capté et la constante de vitesse k_I^N peut devenir suffisamment faible pour que k_t devienne très inférieur à k_1.

Que la constante de vitesse d'ionisation k_1 soit supérieure de 10^2 à 10^3 à la constante de vitesse de disparition des réactifs k_t met donc en évidence les étapes de retour des intermédiaires ioniques.

Ces résultats satisfont donc aux conditions d'étude et de caractérisation des intermédiaires ioniques impliqués dans le processus réactionnel de la réaction de bromation. Cette caractérisation est maintenant reportée dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV

- CARACTERISATION DES INTERMEDIAIRES IONIQUES IMPLIQUES DANS LE PROCESSUS REACTIONNEL DE LA REACTION DE BROMATION DANS CF_3CO_2H.

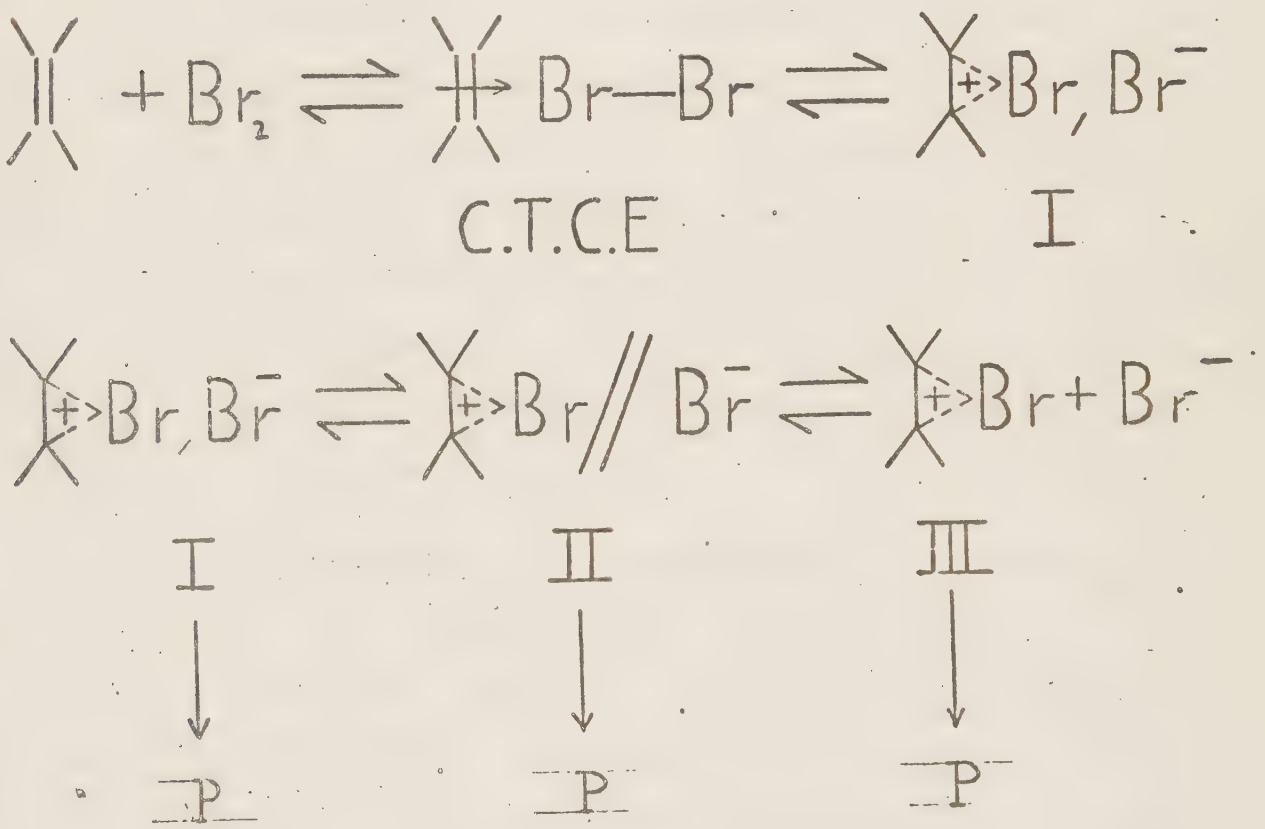
-=-=-=-

CHAPITRE IV.

Caractérisation des intermédiaires ioniques impliqués dans le processus réactionnel de la réaction de bromation dans CF_3CO_2H.

Le mécanisme le plus général de la réaction de bromation fait intervenir les trois intermédiaires ioniques I, II, III (Schéma 9).

Schéma 9



Chacun de ces trois intermédiaires I, II, III peut à priori conduire aux produits P de la réaction.

Le problème que nous nous proposons de résoudre est de savoir si ces trois intermédiaires interviennent effectivement dans le processus réactionnel.

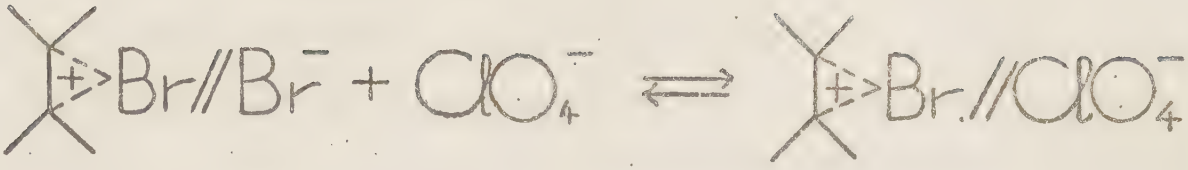
Nous avons montré en détail (Chapitre I) qu'il était possible de caractériser les intermédiaires ioniques actifs par une étude des effets cinétiques d'ions commun et non commun sur la constante de vitesse k_t, ainsi que par l'échange provoqué lors du processus de dissociation.

Rappelons les critères essentiels de cette caractérisation :

- L'intervention de l'intermédiaire III conduit à une dépression de la constante de vitesse k_t en fonction de la concentration en ion commun Br^-. Cette dépression est soumise à la condition que k^N_{III} ne soit pas trop grand devant k_{-3}. Ce cas correspond à la figure 1, courbe 2.
  Une réaction d'échange avec un ion X^- doit conduire à la formation d'un réactif BrX. Ce réactif BrX modifie la constante de vitesse k_t lors de l'avancement de la réaction.

- L'intervention de l'intermédiaire II conduit à un effet de sel spécial correspondant à une augmentation rapide de k_t en fonction de la concentration d'un sel à ion non commun tel que $LiClO_4$. Cet effet de sel spécial correspond à un blocage du retour (k_{-2} et k_{-1}) par un équilibre décrit sur le schéma 29.

Schéma 29



Cet effet spécial de sel correspond à la figure 1 courbe 3 et son existence est soumise également à la condition que la constante de vitesse k_{II}^{N} ne soit pas trop grande devant k_{-2}.

- A ces effets de sel spécifiques s'ajoutent des effets de sel linéaire de k_t en fonction de la concentration en sel (figure 1, courbes 1 - 2 - 3 - 4).
- L'intervention uniquement de l'intermédiaire I sous forme de paire d'ions se caractérise par l'absence d'effet spécial de sel et de dépression par ion commun. La variation de la constante de vitesse k_t en fonction de la concentration en sel est linéaire (figure 1 - courbe 4).

Nous avons donc effectué une étude cinétique des effets de sel communs et non communs pour caractériser les intermédiaires ioniques impliqués dans les étapes de formation des produits.

Pour mettre en évidence l'intervention des différents intermédiaires, les constantes de vitesse k_t en absence de sel k_t° seront comparées aux valeurs des constantes de vitesse extrapolées à concentration de sel nulle.

Comme il a été montré précédemment, la structure des réactifs peut modifier le degré de dissociation des intermédiaires ioniques. Cette étude portera donc sur les alcènes allyliques $R-CH_2-CH=CH_2$ représentatifs d'un effet cinétique de structure très étendu . Les concentrations de sel varient généralement de 0 à 0,1 $m.l^{-1}$.

IV.1 - Effets cinétiques d'ions communs .

L'analyse des effets d'un sel à ion commun (LiBr) sur les constantes de vitesse k_t de cinq alcènes allyliques $R-CH_2-CH=CH_2$ (R = $(CH_3)_3C-$, HO-, Cl-, CH_3-CO_2-, CN-) montre que celles-çi vérifient les relations linéaires (13), $k_t = k_t^\circ$ (1 + a(LiBr)), alors que k_t° (concentration nulle de LiBr) varie de $1,4.10^5$ (R = $(CH_3)_3-$) à $6,66.10^{-3}$ (R = CN-) .Les valeurs expérimentales de k_t ainsi que celles calculées sur la base des relations linéaires sont portées sur le tableau 11 .

Pour les alcènes (R = CN-,CH_3-CO_2-, Cl-,HO-) dont on peut mesurer k_t° directement (par la méthode spectro-cinétique) le calcul de k_t° par extrapolation, k_t° (ext.), des relations linéaires à concentration nulle de LiBr, sont en excellent accord avec les valeurs de k_t° mesurées directement. Ainsi, les valeurs calculées, k_t° (ext.) sont respectivement pour R = HO-, Cl-, CH_3-CO_2-, CN- égales à $7,08.10^1$, $1,67.10^1$, 3,30

$6,69.10^{-3}$ alors que les valeurs mesurées directement sont $7,0.10^{1}$, $1,75.10^{1}$, 3,33 et $6,66.10^{-3}$.

Tableau 11

Effet de la concentration d'ion commun, LiBr, sur les constantes de vitesse k_t de bromation des alcènes allyliques, $R-CH_2-CH=CH_2$, à 25°C dans CF_3CO_2H.

(LiBr) ($m.l^{-1}$)	k_t (1) ($l.m^{-1}.sec.^{-1}$)	k_t calculé (2) ($l.m^{-1}.sec.^{-1}$)
1) Acétate d'allyle = $CH_3-CO_2-CH_2-CH=CH_2$.		
0	3,33	3,29
5.10^{-3}	3,44	3,41
10-2	3,66	3,52
3.10^{-2}	3,92	3,97
5.10^{-2}	4,40	4,42
7.10^{-2}	4,85	4,87
10^{-1}	5,34	5,54
$1,5.10^{-1}$	6,65	6,71
2.10^{-1}	7,93	7,79
2) Chlorure d'allyle = $Cl-CH_2-CH=CH_2$.		
0	$1,75.10^{1}$	$1,67.10^{1}$
$2,5.10^{-2}$	1,83. -	1,89. -
5.10^{-2}	$2,13.10^{1}$	2,10. -
10^{-1}	2,42. -	2,53. -
$1,5.10^{-1}$	3,00. -	2,96. -
2.10^{-1}	3,41. -	3,39. -

Tableau 11 (suite)

Effet de la concentration d'ion commun, Libr, sur les constantes de vitesse k_t de bromation des alcènes allyliques, $R-CH_2-CH=CH_2$, à 25°C dans CF_3CO_2H.

(LiBr) ($m.l^{-1}$)	k_t (1) ($l.m.^{-1}$ $sec.^{-1}$)	k_t calculé (2) ($l.m^{-1}.sec.^{-1}$)
3) Alcool allylique = $HO-CH_2-CH=CH_2$		
0	$7,00.10^{1}$	$7,08.10^{1}$
5.10^{-2}	$9,65.10^{1}$	$9,40.10^{1}$
10^{-1}	$11,50.10^{1}$	$11,72.10^{1}$
2.10^{-1}	$16,40.10^{1}$	$16,35.10^{1}$
4) Diméthyl 4-4 Pentène -1 = $(CH_3)_3-C-CH_2-CH=CH_2$		
0	-	$1,40.10^{5}$
7.10^{-2}	$2,06.10^{5}$	1,94. -
10^{-1}	$2,20.10^{5}$	2,21 -
2.10^{-1}	$2,74.10^{5}$	3,10 -
4.10^{-1}	$5,05.10^{5}$	4,89 -
5) Butène nitrile = $CN-CH_2-CH=CH_2$		
0	$6,66.10^{-3}$	$6,69.10^{-3}$
10^{-2}	11,3 -	11,35 -
5.10^{-2}	29,2 -	29,9 -
10^{-1}	53,6 -	53,2 -
$1,5.10^{-1}$	78,4 -	75,2 -
2.10^{-1}	98,4 -	99,8 -

(1) Valeurs expérimentales

(2) Valeurs calculées sur la base des relations linéaires

(13) $k_t=k_t^{\circ}$ (1 + a (LiBr)).

Les valeurs des rapports de k_t° (ext.), correspondant aux valeurs de k_t extrapolées par les relations linéaires à concentration nulle de LiBr et de k_t° mesurées directement, en l'absence de LiBr, sont reportées dans le tableau 12.

Tableau 12

R- de $R-CH_2-CH=CH_2$	k_t° (ext.) / k_t°
HO-	1,01
Cl-	0,955
CH_3-CO_2-	1,01
CN-	1,005

A titre d'exemple, nous avons porté sur la figure 2 - courbe 1 - les valeurs de k_t en fonction de la concentration de LiBr pour la bromation de l'acétate d'allyle.

Pour R = $(CH_3)_3C-$, la mesure directe de k_t, en l'absence de LiBr ne peut être effectuée puisque la réactivité élevée de ce composé nécessite l'utilisation de la méthode couloampèrométrique. La valeur de k_t° est donc obtenue par extrapolation de la relation linéaire correspondante.

Pour l'ensemble des structures étudiées, nous avons reporté dans le tableau 13 les valeurs du coefficient a, de k_t° des relations expérimentales $k_t = k_t^\circ (1+a\,(LiBr))$ ainsi que les caractéristiques des régressions simples effectuées sur les valeurs expérimentales de k_t.

L'effet d'ion commun montre donc que la constante

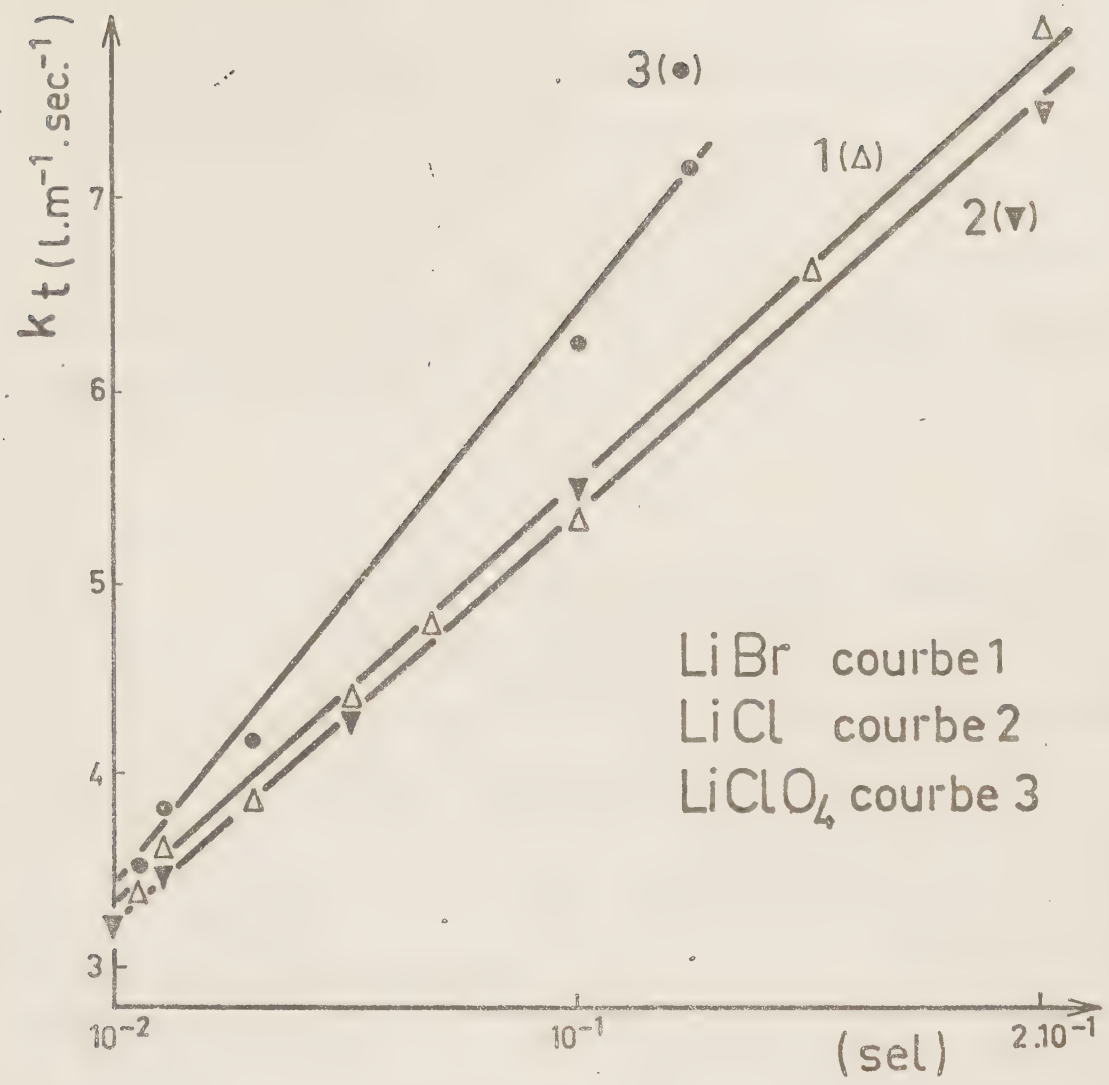


Figure 2 : Bromation Acétate d'allyle dans CF_3CO_2H

Constantes de vitesse k_t à 25°C en fonction de la concentration en sel.

de vitesse k_t de bromation vérifie une relation linéaire identique à celle de l'effet normal de sel mis en évidence par WINSTEIN (9,10[a-d]) pour la solvolyse.

Cette relation est vérifiée sur un domaine de réactivité de 10^8. Aucune dépression de la constante de vitesse k_t , en fonction de la concentration en ion commun, n'est donc observée.

Tableau 13

Caractéristiques des relations linéaires expérimentales de l'effet d'ion commun sur les constantes de vitesse k_t de bromation d'alcènes allyliques dans CF_3CO_2H.

R de $CH_2-CH=CH_2$	k_t° (1) $l.m.^{-1}sec^{-1}$	a (2)	C.C. (3)	P.S.I.(4)	S.C.R. (5)
$(H_3)_3C-$	$1.40.10^5$	6,8	0,988	0,19	$0,17.10^{10}$ (5 couples
HO-	$7,08.10^1$	6,54	0,998	0,07	11,88 (4 ")
Cl-	$1,67.10^1$	5,13	0,994	0,12	2,48 (6 ")
H_3-CO_2-	3,30	6,82	0,997	0,07	0,08 (9 ")
CN-	$6,69.10^{-3}$	69,5	0,999	0,03	$0,62.10^{-5}$ (6 couples

(1) Valeur obtenue par régression simple

(2) Valeur du coefficient a de $k_t = k_t^\circ$ (1+a(LiBr))

(3) Coefficient de corrélation

(4) Coefficient P.S.I.

(5) Somme des carrés des résidus.

Nous pouvons remarquer dès à présent que si les valeurs du coefficient a sont voisines pour toutes les structures (de 5,13 à 6,82), seule celle correspondant à R = -CN (butène nitrile) s'en écarte considérablement puisque sa valeur est de 69,5.

IV.2 - Effets cinétiques d'ions non communs.

Les effets cinétiques d'ions non communs ($LiClO_4$, LiCl) sur la constante de vitesse k_t (tableau 14) ont été examinés sur trois alcènes (R de $R-CH_2-CH=CH_2$ = $CH_3CO_2^-$, Cl^-, $(CH_3)_3C-$) représentatifs de la série allylique.

L'analyse des résultats montre que les constantes de vitesse k_t vérifient, comme pour les effets d'ions communs, les relations linéaires (14), $k_t = k_t^\circ$ (1 + a ($LiClO_4$)) et (15), $k_t = k_t^\circ$ (1 + a (LiCl)).

Tableau 14

Effet de la concentration de $LiClO_4$ et LiCl sur les constantes de vitesse k_t de bromation des alcènes allyliques à 25°C dans CF_3CO_2H

($LiClO_4$) ($m.l^{-1}$)	k_t (1) ($l.m^{-1}$. sec^{-1})	k_t calculé (2) ($l.m^{-1}$ sec^{-1})
1) Acétate d'allyle = $CH_3-CO_2-CH_2-CH = CH_2$		
0	3,33	3,44
10^{-2}	3,82	3,74
3.10^{-2}	4,23	4,33
5.10^{-2}	4,95	4,91
10^{-1}	6,30	6,37
$1,25.10^{-1}$	7,17	7,11

Tableau 14 (suite)-

Effet de la concentration de $LiClO_4$ et LiCl sur les constantes de vitesse k_t de bromation des alcènes allyliques à 25° C dans CF_3CO_2H

($LiClO_4$) ($m.l^{-1}$)	k_t (1) ($l.m.^{-1}$ sec^{-1})	k_t calculé (2) ($l.m^{-1}$ sec^{-1})
(2) Chlorure d'allyle = $Cl-CH_2-CH=CH_2$		
0	$1,75.10^1$	$1,74.10^1$
3.10^{-2}	2,08 -	2,13 -
7.10^{-2}	2,69 -	2,64 -
10^{-1}	3,01 -	3,03 -
$1,25.10^{-1}$	3,42 -	3,35 -
$1,50.10^{-1}$	3,61 -	3,67 -
(3) Diméthyl 4-4 Pentène-1 = $(CH_3)_3C-CH_2-CH=CH_2$ ($7.10^{-2}m.l^{-1}$ LiBr)		
0	$2,06.10^5$	$2,10.10^5$
10^{-2}	$2,20.10^5$	2,18 -
2.10^{-2}	2,30 -	2,26 -
5.10^{-2}	2,46 -	2,49 -
10^{-1}	2,91 -	2,89 -
2.10^{-1}	3,66 -	3,67 -

Tableau 14 (suite)

Effet de la concentration de $LiClO_4$ et LiCl sur les constantes de vitesse k_t de bromation des alcènes allyliques à 25°c dans CF_3CO_2H

(LiCl) $(m.l^{-1})$	k_t (1) $(l.m^{-1}.sec.^{-1})$	k_t calculé (2) $(l.m^{-1}.sec.^{-1})$
1) Acétate d'allyle = $CH_3-CO_2-CH_2-CH=CH_2$		
0	3,33	3,33
10^{-2}	3,54	3,54
5.10^{-2}	4,30	4,38
10^{-1}	5,56	5,43
2.10^{-1}	7,50	7,54
2) Chlorure d'allyle = $Cl-CH_2-CH=CH_2$		
0	$1,75.10^{1}$	$1,74.10^{1}$
$5;10^{-2}$	2,22 -	2,24 -
10^{-1}	2,78 -	2,74 -
$1,25.10^{-1}$	2,97 -	2,99 -

(1) Valeurs expérimentales

(2) Valeurs calculées sur la base des relations linéaires (14) et (15) $k_t = k_t^{\circ}(1 + a(Sel))$.

Les valeurs des constantes de vitesse k_t de bromation de l'acétate d'allyle en fonction de la concentration de $LiClO_4$ et LiCl sont portés sur la figure 2, courbes -2- et -3- .

Pour les trois alcènes étudiées, les valeurs de k_t à concentration de sel nulle, du coefficient a et des caractéristiques des regressions simples effectuées sur les valeurs expérimentales , sont reportées dans le tableau 15. Les valeurs du coefficient a sont voisines de celles obtenues précédemment pour les effets d'ion commun.

Pour R = $(CH_3)_3$ C-, l'effet de $LiClO_4$ a été étudié en présence de Br^- ($7.10^{-2} m.l^{-1}$) puisque la réactivité de ce composé impose d'utiliser la méthode couloampèrométrique.

Les valeurs de k_t à concentration de $LiClO_4$ ou LiCl nulles mesurées directement (k_t°) sont égales aux erreurs expérimentales près à celles obtenues par extrapolation k_t° (ext.) des relations linéaires 14 et 15.

Les rapports k_t° (ext.) / k_t° sont portés sur le tableau 16, en fonction de l'alcène et du sel $LiClO_4$ et LiCl.

Tableau 15

Caractéristiques des relations linéaires expérimentales de l'effet d'ions non communs ($LiClO_4$ et LiCl) sur les constantes de vitesse k_t de bromation d'alcènes allyliques dans CF_3CO_2H.

R de $CH_2-CH=CH_2$	k_t° (1) $l.m.^{-1}sec^{-1}$	a (2)	C.C. (3)	P.S.I.(4)	S.C.R. (5)
- Sel= $LiClO_4$ -					
$(CH_3)_3C-$	$2,10.10^5$ (6)	3,73	0,998	$0,69.10^{-1}$	$0,56.10^8$ (6 couples)
Cl-	$1,74.10^1$	7,35	0,997	$0,87.10^{-1}$	$0,14.10^1$ (6 couples)
CH_3-CO_2-	3,44	8,46	0,998	$0,70.10^{-1}$	0,02 (5 ")
- Sel= LiCl -					
Cl-	$1,74.10^1$	5,74	0,998	$0,73.10^{-1}$	0,25 (4 ")
CH_3-CO_2-	3,329	6,32	0,998	0,058	0,024 (5 ")

(1) Valeurs obtenues par extrapolation de la relation linéaire $k_t = k_t^\circ (1+a\,(sel))$

(2) Valeurs du coefficient a des relations linéaires 14 et 15

(3) Coefficient de corrélation

(4) Coefficient P.S.I.

(5) Somme des carrés des résidus

(6) Mesure effectuée à $(Br^-) = 7.10 - 2\ m.l^{-1}$

Tableau 16

R de $R-CH_2-CH=CH_2$	Sel	$k_t^\circ(ext.)/k_t^\circ$
$CH_3-CO_2^-$	$LiClO_4$	1,03
Cl^-	-	0,995
$(CH_3)_3C^-$	-	1,02
$CH_3-CO_2^-$	LiCl	0,997
Cl^-	-	0,995

Un effet de sel spécial d'ion non commun se caractérise par un écart significatif entre les valeurs de k_t° (concentration nulle de sel) extrapolées et mesurées directement (k_t° ext. k_t°). L'exemple du chapitre I correspond à un rapport de 2,58 des valeurs de k_t° (ext.) et mesurées directement, k_t° .

Les résultats que nous avons obtenu pour la réaction de bromation des alcènes allyliques dans CF_3CO_2H permettent donc de conclure à une absence d'effet spécial de sel à ion non commun .

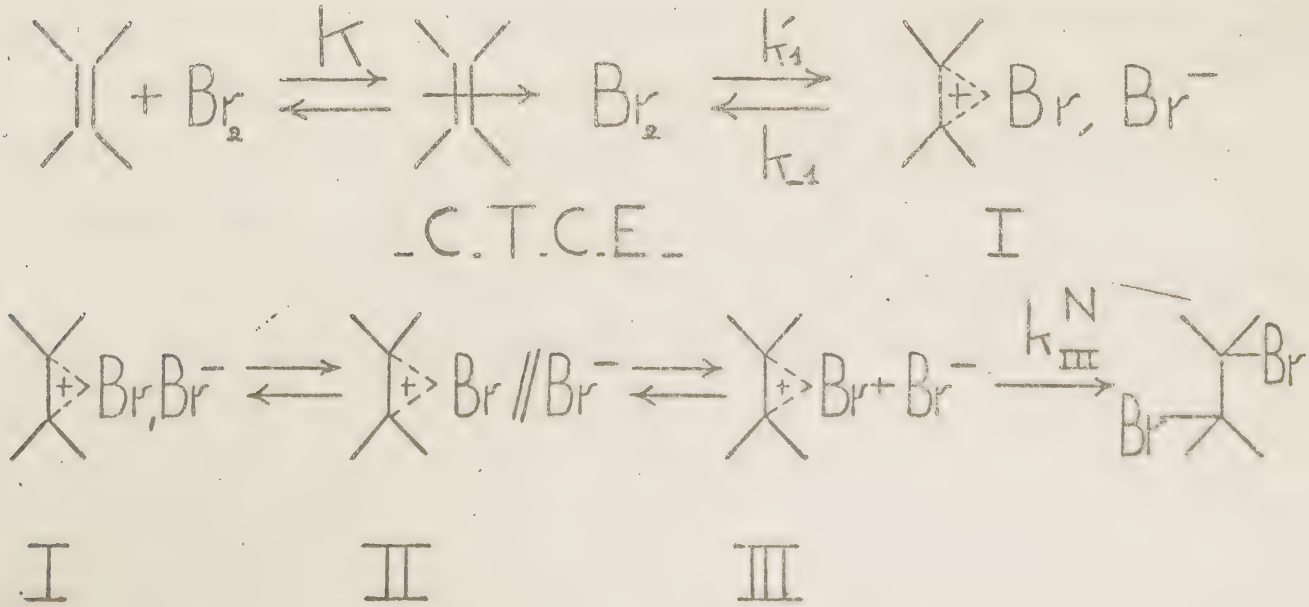
IV.3 - Interprétation des effets d'ions communs (LiBr) et non communs ($LiClO_4$, LiCl) sur la constante de vitesse de bromation k_t dans CF_3CO_2H .

L'analyse de la caractérisation des intermédiaires ioniques par les effets de sel (chapitre I) montre que les résultats que nous avons obtenu correspondent au cas où le premier intermédiaire I, sous forme d'une paire d'ions, intervient seul dans le processus réactionnel .

Considérons le mécanisme général faisant intervenir les trois intermédiaires ioniques I,II,III(schéma 9).

L'identification des produits de la réaction de bromation dans CF_3CO_2H a montré qu'il se forme uniquement un produit dibromé. Par conséquent, les deux atomes de Br de ce produit dibromé ne peuvent provenir que d'une molécule de Br_2 engagée dans le processus réactionnel.Ce produit dibromé ne peut se former qu'à partir de l'intermédiaire III (schéma 30) puisque il est nécessaire que la dissociation s'effectue complètement pour que l'ion Br^- puisse réagir .

Schéma 30

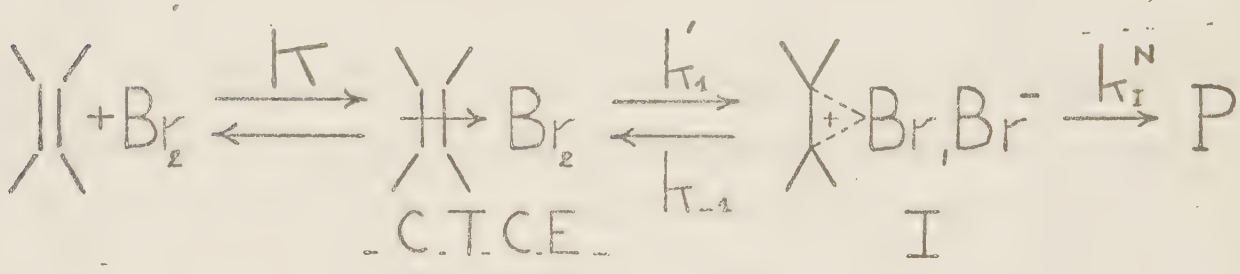


Si la linéarité de k_t en fonction de LiBr n'est pas un critère suffisant pour éliminer l'intervention de l'intermédiaire III, l'absence d'effet spécial de sel à ion non commun permet de rejeter l'intervention de l'intermédiaire II.

Le processus de dissociation se caractérisant par l'intervention nécessaire de l'intermédiaire II, nous sommes conduit à rejeter ce mécanisme .

Nous concluons donc qu'un seul intermédiaire ionique I, sous forme d'une paire d'ions, intervient dans le processus de formation des produits (Schéma 28)

Schéma 28



Nous avons vu que dans un solvant aussi peu nucléophile que CF_3CO_2H , l'intervention de l'intermédiaire III du schéma 30 pouvait conduire par réarrangement à un produit d'addition dibromé 1-4. La formation du seul produit dibromé 1-2, observé lors de l'identification des produits de bromation dans CF_3CO_2H, est donc en accord avec l'intervention d'une paire d'ions I et la formation des produits à partir de cette paire d'ions (Schéma 28) .

Nous examinerons en détail le mode de formation du produit dibromé en confrontant ce mécanisme avec la stéréochimie

et les critères d'existence des paires d'ions .

L'examen des relations linéaires (13) obtenues expérimentalement, $k_t = k_t^\circ(1 + a(LiBr))$, permet de remarquer que les valeurs des coefficients a sont à peu près constantes lorsque l'on passe du Diméthyl4-4 Pentène-1 (a=6,8 et $k_t^\circ = 1,40.10^5 l.m^{-1}.sec.^{-1}$) à l'acétate d'allyle (a=6,82 et $k_t^\circ = 3,33\ l.m^{-1}.sec.^{-1}$) , soit sur une échelle de réactivité de 10^5. Par contre, cette valeur du coefficient a est 10 fois plus importante (a=69,5) pour le butène nitrile ($k_t^\circ=6,66.10^{-3}$ $l.m^{-1}.sec.^{-1}$), composé très peu réactif .

Cet accroissement très important du coefficient a pour le butène nitrile est en accord avec une voie réactionnelle compétitive par assistance, telle que définie précedemment .

Les coefficients des relations linéaires (14) et (15) obtenues pour $LiClO_4$ et LiCl marquent une augmentation sensible lorsque la réactivité diminue(R= $(CH_3)_3$-,$k_t^\circ=2,10.10^5$, a=3,73 ; R= Cl-, $k_t^\circ=1,75.10^1$,a= 7,35 ; R= CH_3-CO_2-,$k_t^\circ=3,33$, a= 8,46).

Cette augmentation du coefficient a est également en accord avec une voie réactionnelle par assistance,en présence de sel .

CHAPITRE V

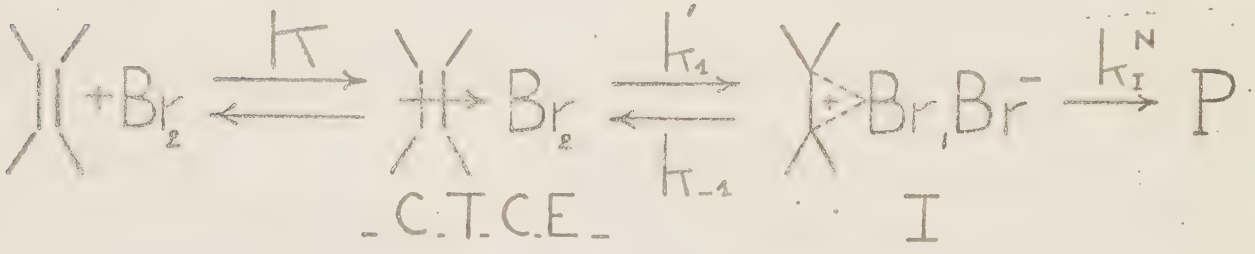
- IDENTIFICATION DES ETAPES DE FORMATION DES PRODUITS DIBROMES DE LA REACTION DE BROMATION DANS CF_3CO_2H .

CHAPITRE V.

Identification des étapes de formation des produits dibromés de la réaction de bromation dans CF_3CO_2H.

L'étude cinétique précédente a conduit à ne retenir qu'un seul intermédiaire ionique, sous forme d'une paire d'ions, dans le processus de formation des produits P dans CF_3CO_2H (Schéma 28)

Schéma 28



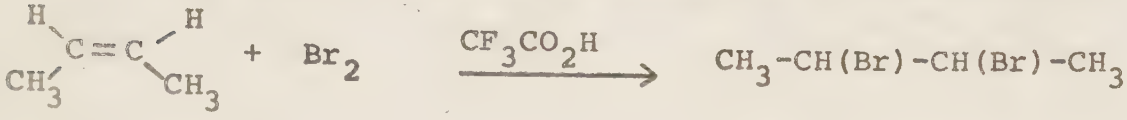
Il est nécessaire, pour rendre compte du mode de formation des produits à partir de cet intermédiaire ionique I , d'étudier, au moins sur un nombre restreint d'exemples, la stéréochimie de la réaction d'addition de Br_2 dans CF_3CO_2H.

Dans l'acide acétique , l'addition de Br_2 sur les butènes-2 (8) est entièrement stéréospécifique puisque 100% de produit dibromé résultant d'une addition trans, est obtenu. Dans le méthanol également, une étude complète([18a,b]) a montré une entière stéréospécificité de l'addition trans de Br_2.

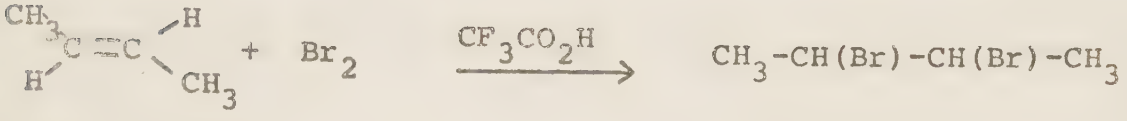
Une telle étude sur les alcènes allyliques n'étant pas possible, nous avons choisi de l'étudier sur deux composés classiques, les butènes-2, cis et trans .

Dans CF_3CO_2H, l'addition de Br_2 sur le butène-2 cis conduit aux seuls produits dibromés, les deux thréo d, l- 2, 3 - dibromobutane. La même réaction sur le butène-2 trans conduit également à un seul produit, le méso 2, 3 dibromobutane (cf. partie expérimentale).

Comme pour la série allylique, aucun produit d'addition mixte n'a pu être décelé par chromatographie.



cis-Butène-2 thréo d,l 2,3 Dibromobutane



trans-Butène-2 méso 2,3 Dibromobutane

L'addition est donc entièrement trans sur les butènes-2 dans CF_3CO_2H. Nous ferons l'hypothèse, très raisonnable, qu'il en est de même pour les alcènes allyliques.

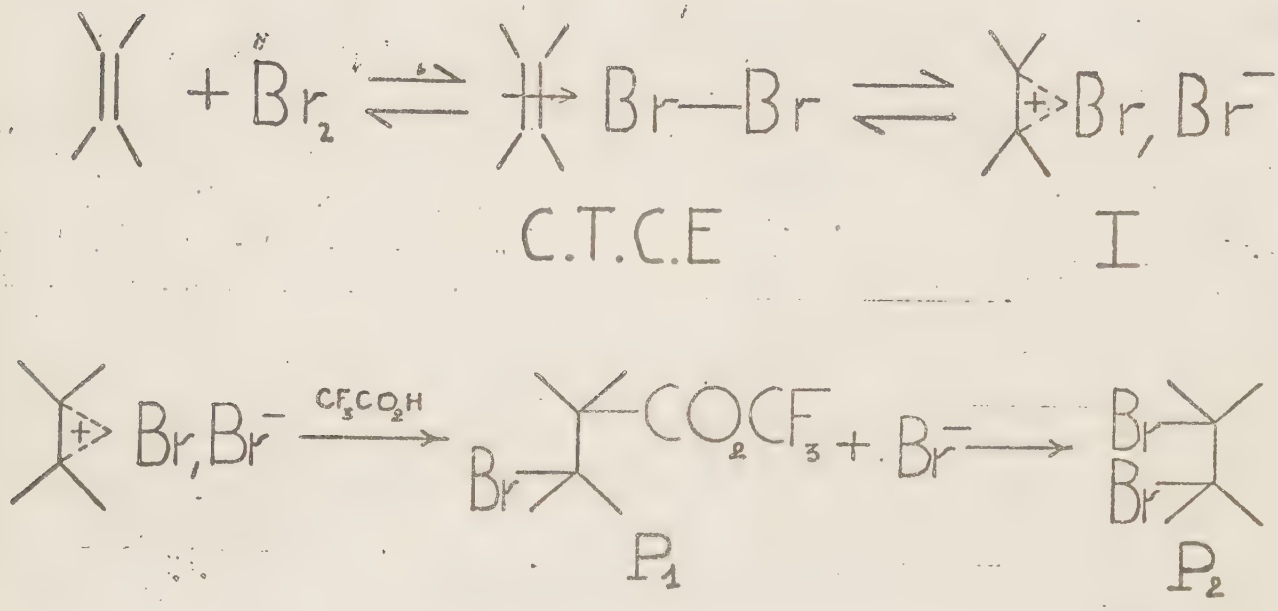
Cette trans stéréospécificité de l'addition dans CF_3CO_2H est liée directement à une structure cyclique de l'intermédiaire ionique puisqu'aucune voie réactionnelle bimoléculaire ou d'assistance sur le C.T.C.E. n'est possible dans ces conditions. Lorsque cette voie réactionnelle bimoléculaire ou d'assistance peut exister, en présence de nucléophiles par exemple, elle conduit également à un produit résultant d'une trans-addition.

Il a été montré que l'addition trans exclut un mécanisme pour lequel CF_3CO_2H réagit lentement sur la paire

d'ions I pour former le produit P_1 (schéma 31).

L'ion Br^- libéré réagirait ensuite par une réaction de solvolyse sur le produit P_1 pour former le produit dibromé P_2.

Schéma 31



Un tel mécanisme conduirait globalement à une addition cis (2 fois trans) et non à une addition trans.

Ceci nous permet de proposer le mode de formation du produit dibromé DB dans CF_3CO_2H.

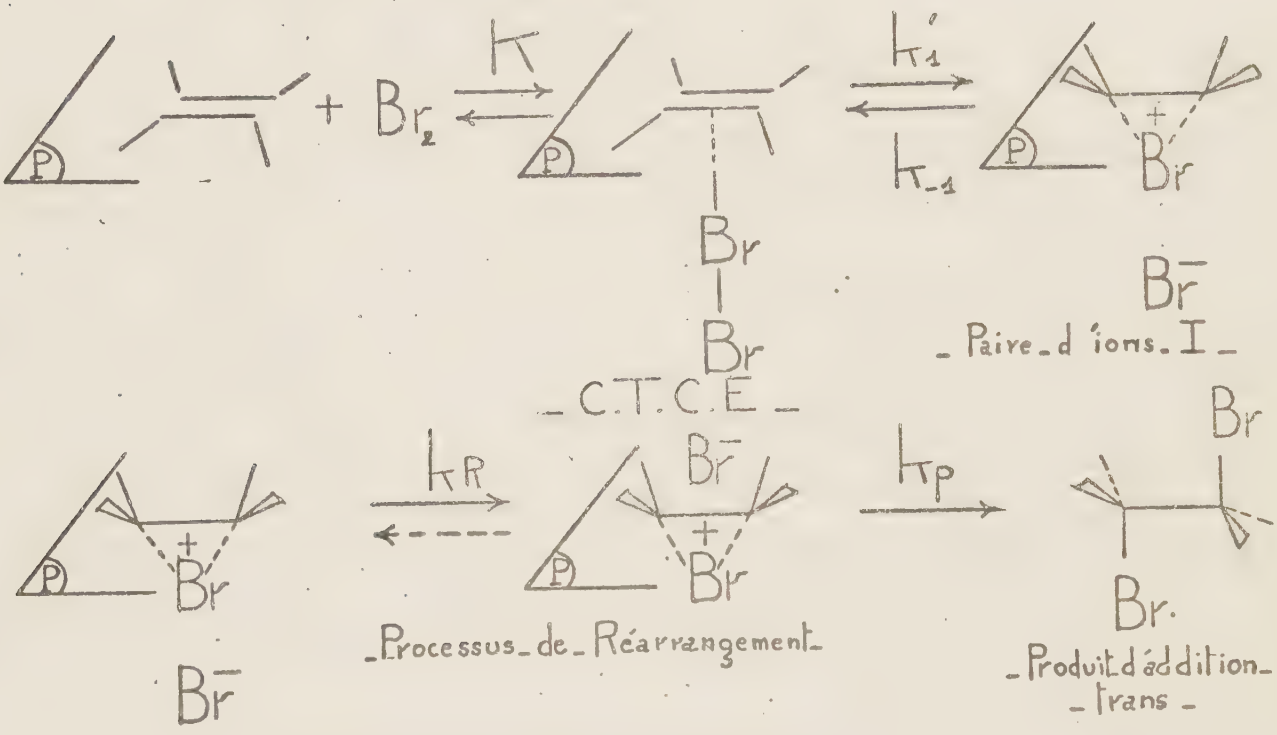
Pour que le produit dibromé DB se forme à partir de la paire d'ions I sans que celle-ci se dissocie, il est nécessaire d'envisager un réarrangement interne de cette paire d'ions.

Ceci suppose que l'ion Br^- migre de l'autre côté du plan initialement défini par la double liaison.

Cette migration de l'ion Br^- effectuée, celui-ci se

trouve en position favorable pour conduire directement au produit dibromé DB résultant d'une addition trans comme mentionné sur le schéma 32.

Schéma 32



- On peut examiner ce mécanisme à l'aide du critère d'existence d'une paire d'ions de BJERRUM ($46^{a,b}$) . Ce critère est lié à la distance entre les deux ions au-delà de laquelle l'énergie d'attraction électrostatique devient inférieure à l'énergie de dispersion due à l'agitation thermique (kT).

Sa valeur b (Å) est fournie par la relation (16) suivante :

$$b = \frac{e^2 z_1 z_2}{8\pi kT\varepsilon\varepsilon_0}$$

$e = 1.6.10^{-19}$ coulomb- charge de l'électron

$\xi_o = 8,85.10^{-12}$ constante diélectrique du vide

ξ = constante diélectrique du solvant

$k = 1,38.10^{-23}$ J / degré

T = Température absolue

z_1, z_2 = Nombre de charge des ions.

La valeur de la constante diélectrique de CF_3CO_2H est prise égale à 8,32 ($36^{a,b}$) à 25°C.

L'application de cette relation à CF_3CO_2H fournit une valeur b de l'ordre de 34 Å.

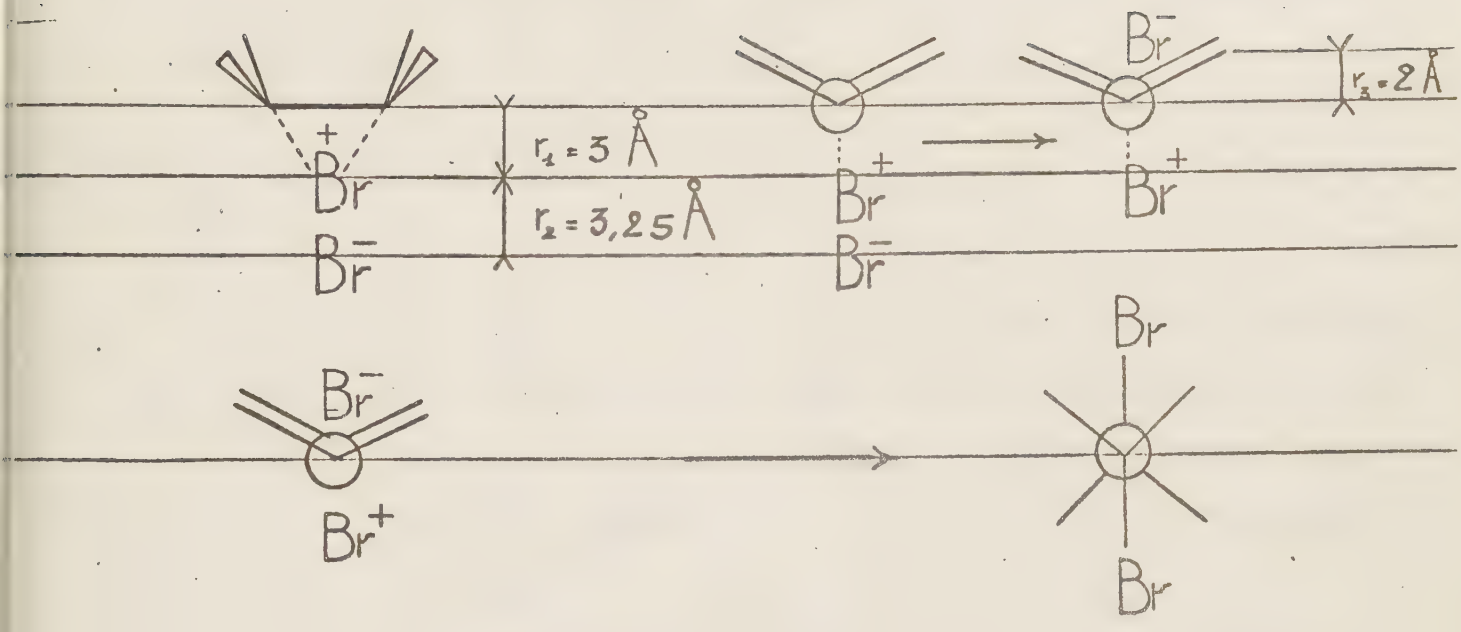
Si la distance d des centres de gravité électrique (charge- sur Br^- et charge + sur ion bromonium) reste inférieure à cette valeur de 34 Å lors du réarrangement, celui-ci pourra s'effectuer sans dissociation de la paire d'ions.

On peut estimer une valeur maximale de cette distance d, lors du réarrangement à l'aide des valeurs r_1 et r_2 de l'intermédiaire ionique, valeurs obtenues par calcul E.H.T. (47) et du rayon ionique de Br^- égal à 1,96 Å (schéma 33).

Cette valeur maximum de d, la charge positive est supposée centrée sur l'atome de Br, est égale à 5 Å .

Bien que ce calcul soit approximatif (distance r_1 obtenue par calcul E.H.T. sur la molécule d'éthylène - centre de gravité de la charge positive supposée centré sur l'atome de Br), l'ordre de grandeur de la valeur d obtenue, 5 Å est très inférieure à la distance b = 34 Å définissant le domaine d'existence d'une paire d'ions dans CF_3CO_2H.

Schéma 33



Ce calcul est donc en accord avec le mécanisme de réarrangement d'une paire d'ions I, proposé pour la formation du produit dibromé dans CF_3CO_2H.

Le mécanisme défini, nous allons examiner en détail ses implications cinétiques.

Même si l'étape de réarrangement de la paire d'ions I en II (schéma 32) peut être équilibrée, il est évident qu'une fois le réarrangement effectué, le produit dibromé doit se former très rapidement, cette réaction étant contrôlée par la diffusion.

La constante de vitesse k_p correspond en effet à la constante de vitesse de recombinaison de deux ions. Par conséquent, le retour ne peut s'effectuer qu'à partir de

l'intermédiaire I .

Il est donc possible d'identifier la constante de vitesse k_t avec les différentes constantes de vitesse élémentaires du mécanisme (relation 17).

Relation (17) $$k_t = k_1 \frac{k_R}{k_R + k_{-1}}$$

- k_1, constante de vitesse d'ionisation en intermédiaire ionique I. Cette constante de vitesse est composite puisque égale au produit de la constante d'équilibre de formation du C.T.C.E.,K, par la constante de vitesse d'ionisation de celui-ci k_1' .
- k_R, constante de vitesse de réarrangement de la paire d'ions.
- k_{-1}, constante de vitesse de retour de la paire d'ions.

Puisque nous avons mesuré les valeurs de k_t et obtenu par calcul une estimation des valeurs de k_1, l'application de la relation (17) permet de déterminer le rapport $k_R / (k_R + k_{-1})$.

Ce rapport (Tableau 17) représente la fraction de l'intermédiaire ionique I qui se réarrange pour former le produit dibromé.

Les valeurs du rapport $k_R / (k_R + k_{-1})$ montrent qu'un pourcentage très faible de l'intermédiaire ionique I($< 1\%$) se réarrange pour conduire au produit dibromé, la plus grande partie ($> 99\%$) retourne aux réactifs = la constante de vitesse

de réarrangement k_R est très inférieure à celle du retour k_{-1}.

Tableau 17

Fraction de l'intermédiaire ionique I se réarrangant pour former le produit dibromé dans CF_3CO_2H.

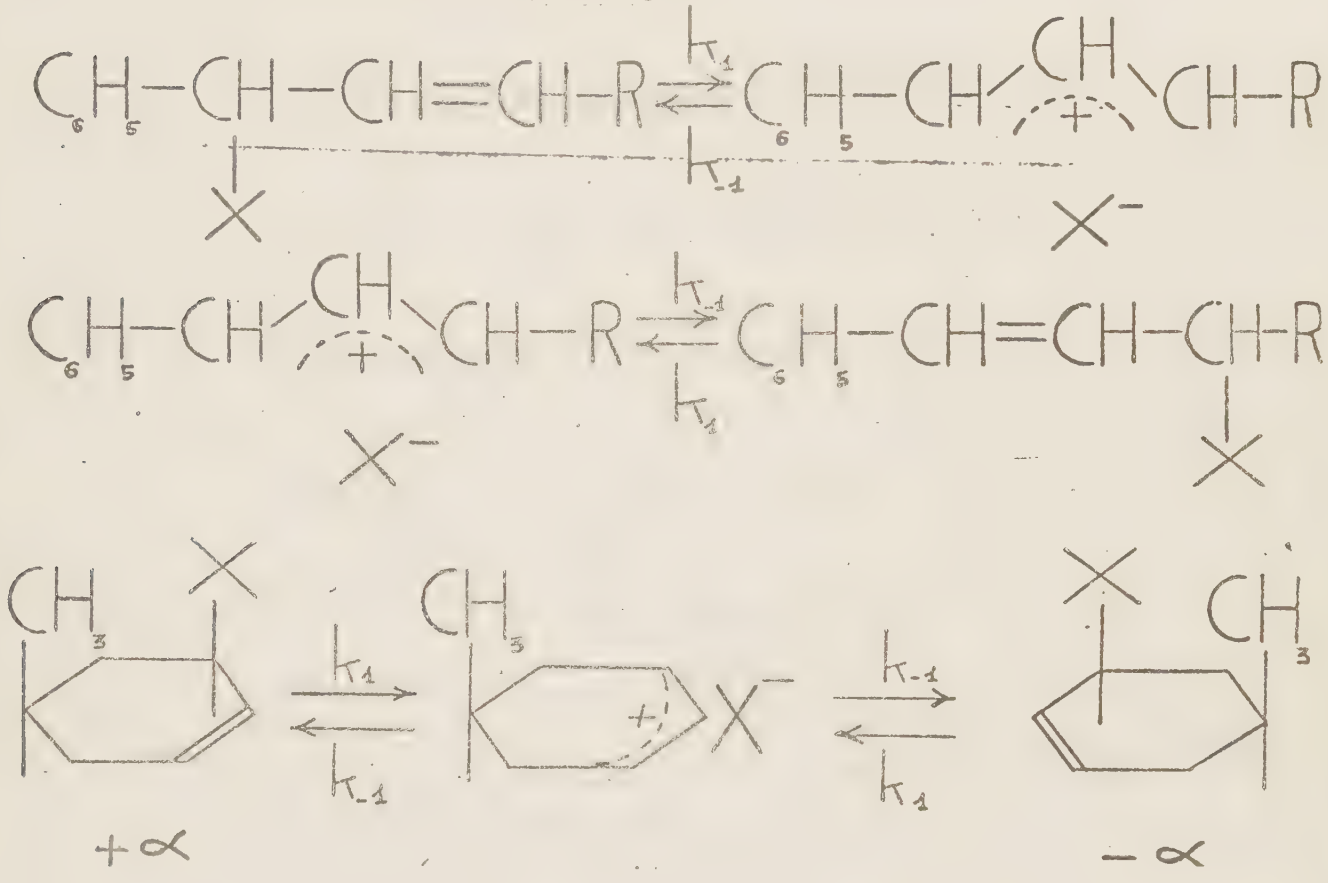
R de $R-CH_2-CH=CH_2$	$k_R/(k_R+k_{-1})$
CH_3-CH_2-	$2,16.10^{-3}$
H-	$4,40.10^{-3}$
$(CH_3)_3C-$	$3,50.10^{-3}$
C_6H_5-	$2,90.10^{-3}$
Cl-	$0,44.10^{-3}$

Cette étude expérimentale de la réaction de bromation dans CF_3CO_2H nous a conduit à proposer l'intervention d'un intermédiaire ionique sous la forme d'une paire d'ions dans le processus de formation des produits. Aucune dissociation de cette paire d'ions n'a pu être mise en évidence, y compris pour les alcènes allyliques les plus réactives.

Outre les résultats cinétiques de la réaction de solvolyse, exposés précédemment, de nombreux faits expérimentaux

tels que réarrangement allylique (48^a) et racémisation (48^b) sont interprétés sur la base de l'intervention de paires d'ions dans le processus réactionnel (Schémas 34 et 35)

Schéma 34



Mis à part les travaux extrêmement nombreux et complets effectués sur la réaction de solvolyse ($9,10^{a-d}$) ,plusieurs auteurs ont envisagé, sur des bases expérimentales plus restreintes, une intervention de paires d'ions pour les réactions d'addition sur des composés insaturés . (25^{a-e}).

-L'invariance de la distribution des produits, observée pour la chloration du cis et trans butène-2 (chloro-3 butyl-2 acétate et dichloro-2,3 butane trans), en fonction de l'avancement de la réaction dans CH_3CO_2H, a conduit FAHEY (24) à émettre l'hypothèse de la formation des produits directement à partir d'une paire d'ions .

- Pour cette même réaction de chloration d'alcènes, POUTSMA (24^e) , en se basant sur une analyse des produits, a proposé également l'intervention de paires d'ions et la formation des produits dichlorés par un réarrangement de ces paires d'ions .

Les résultats de cette étude, effectuée pour savoir si les deux atomes de Cl incorporés dans la molécule d'alcène initiale provenaient d'une seule molécule de Cl_2, sont les suivants =

- Pentène-2 cis + Cl_2 $\xrightarrow{CH_3CO_2H}$ 52% dichloro
  48% acétoxy-chloro

- Pentène-2 cis + Cl_2 + LiCl (1,8 M)
  $\xrightarrow{CH_3CO_2H}$ 70% dichloro
  24% acétoxy-chloro

- Pentène-2 trans + Cl_2 $\xrightarrow{CH_3CO_2H}$ 76% dichloro
  24% acétoxy-chloro

- Pentène-2 trans + Cl_2 + LiCl
  $\xrightarrow{CH_3CO_2H}$ 80% dichloro
  20% acétoxy-chloro

Cette faible sensibilité de la réaction vis à vis de LiCl est également observée pour des sels comme CH_3CO_2Li et ClO_4Li.

L'analyse des produits en fonction de l'avancement de la réaction, dans CH_3CO_2H, montre qu'il se forme du produit dichloré en proportion importante en début de réaction, alors que des ions Cl^- ne se présentent pas encore en concentration élevée dans le milieu réactionnel.

Sur la base de ces résultats, faible influence du sel

sur le pourcentage de produit dichloré et formation importante en début de réaction de ce produit dichloré, POUTSMA a envisagé l'intervention de paires d'ions pour expliquer, au moins en partie, la formation des produits.

Pour la bromation des styrènes, ROLSTON et YATES (17) se référant aux résultats précédents de POUTSMA, ont envisagés également l'intervention de deux types de paires d'ions , correspondant àux intermédiaire ioniquesIet II (paires d'ions intimes et séparés par le solvant). Ces deux types de paires d'ions sont envisagés sur la base d'une sensibilité plus importante de la formation des produits aux effets de sel . Ces auteurs ont également retenus la possibilité d'un réarrangement de la paire d'ions pour interpréter la formation des produits résultant d'une addition trans .

D'autres auteurs ont également envisagé l'intervention de paires d'ions pour rendre compte de la nature et de la stéréochimie des produits de la réaction d'halogénation de composés insaturés . (24^{b-d},49).

Il est donc intéréssant d'examiner la généralité de l'intervention de paires d'ions et de leur réarrangement dans le processus ionique de formation des produits de la réaction de bromation.

L'existence d'une paire d'ions est tout d'abord liée à une distance critique séparant les centres de gravité des charges positives et négatives. Cette distance b, exprimée en Å est la suivante, en fonction de la constante diélectrique ε du solvant $b = 278 / \varepsilon$ (Å)

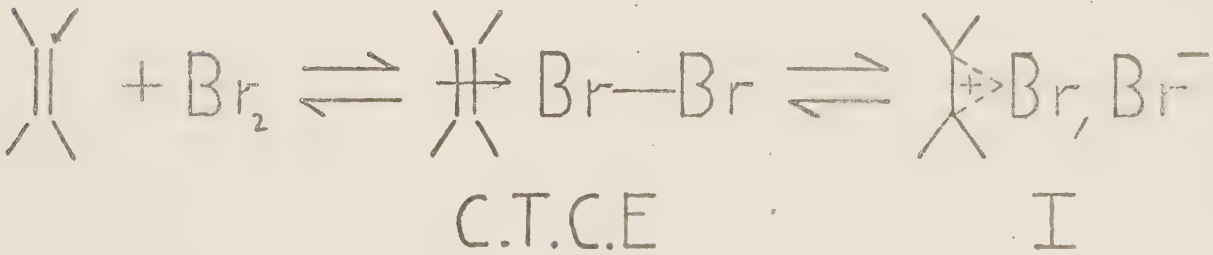
Pour qu'un réarrangement de la paire d'ions ait lieu, il est nécessaire que la distance séparant les centres de gravité des charges, lors du réarrangement, soit au plus égale à la valeur limite donnée par cette relation.

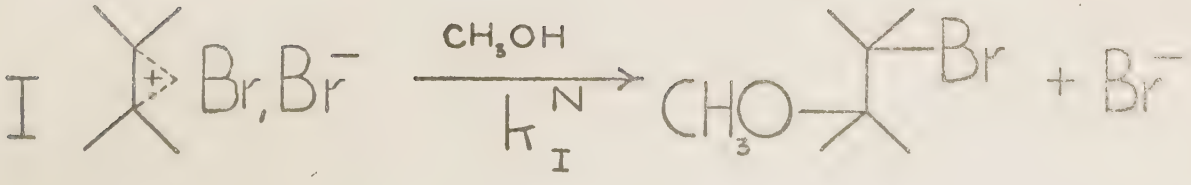
Moyennant certaines approximations, nous avons vu que cette distance au cours du réarrangement, peut être évaluée à 5 Å.

Autrement dit, dans l'eau ($\mathcal{E} = 79$), pour cette simple raison, un tel réarrangement ne peut être envisagé, la distance maximale séparant les charges étant trop faible ($\sim 3{,}5$ Å)

Par contre, dans un solvant tel que le méthanol CH_3OH, de constante diélectrique 33 , un tel réarrangement pourrait être formellement envisagé. Cependant, le pouvoir nucléophile du méthanol étant très élevé, la constante de vitesse k_I^N de CH_3OH sur la paire d'ions initialement formée doit être très supérieure à celle du réarrangement k_R (Schéma 36). Cette réaction de CH_3OH sur la paire d'ions libère des ions bromures Br^- ce qui implique une variation du % de produit dibromé en fonction de l'avancement de la réaction .

Schéma 36





On peut envisager, mais à notre connaissance, aucune preuve n'en a été apporté, que la dissociation peut se poursuivre jusqu'au stade d'un intermédiaire ionique totalement dissocié.

Donc, pour la bromation d'alcènes dans un solvant tel que le méthanol, la formation des produits peut provenir à priori=

- D'un réarrangement d'une paire d'ions si la constante de vitesse de ce réarrangement est compétitive à celle de l'attaque nucléophile sur cette paire d'ions par le solvant.

-D'une attaque nucléophile des différents intermédiaires ioniques issus du processus de dissociation de la paire d'ions. Le pouvoir nucléophile d'un solvant tel que CH_3OH laisse cependant supposer que le stade ultime de la dissociation n'est pas atteint.

-D'une attaque nucléophile du solvant ou de sel sur le C.T.C.E., initialement formé entre l'halogène Br_2 et les alcènes.

- CONCLUSION -

Pour aboutir à une représentation plus précise du mécanisme de la réaction de bromation, nous nous sommes fixé comme objectif, la caractérisation des différents intermédiaires ioniques impliqués dans le processus d'ionisation des complexes de transfert de charge évolutifs C.T.C.E.

Cette étude a nécessité une définition des caractéristiques d'un solvant susceptible de satisfaire aux conditions d'existence de ces intermédiaires ioniques. Cette définition a été effectuée sur la base des relations cinétiques consécutives à l'intervention de ces intermédiaires ioniques.

Ces conditions nécessaires définies, nous avons montré la possibilité d'une application à la réaction de bromation, de méthodes de caractérisation cinétiques, basées sur une modification spécifique des équilibres de formation des intermédiaires ioniques et donc des constantes de vitesse .

Ces méthodes, utilisées pour la réaction de solvolyse, sont applicables à la réaction de bromation du fait de l'analogie directe entre les structures des différents intermédiaires ioniques du processus d'ionisation d'un C.T.C.E. et d'un substrat R - X .

L'identification des produits de la réaction de bromation ainsi que la détermination des constantes de vitesse k_t (k_t =

$\frac{-d(Br_2)}{dt} / (Br_2)(Al))$ et k_1 (d'ionisation en paire d'ions) dans l'acide trifluoroacétique, CF_3CO_2H, pour une population d'alcènes allyliques $R-CH_2-CH=CH_2$, se caractérisent par les résultats suivants=

- Formation unique de produit d'addition dibromé.

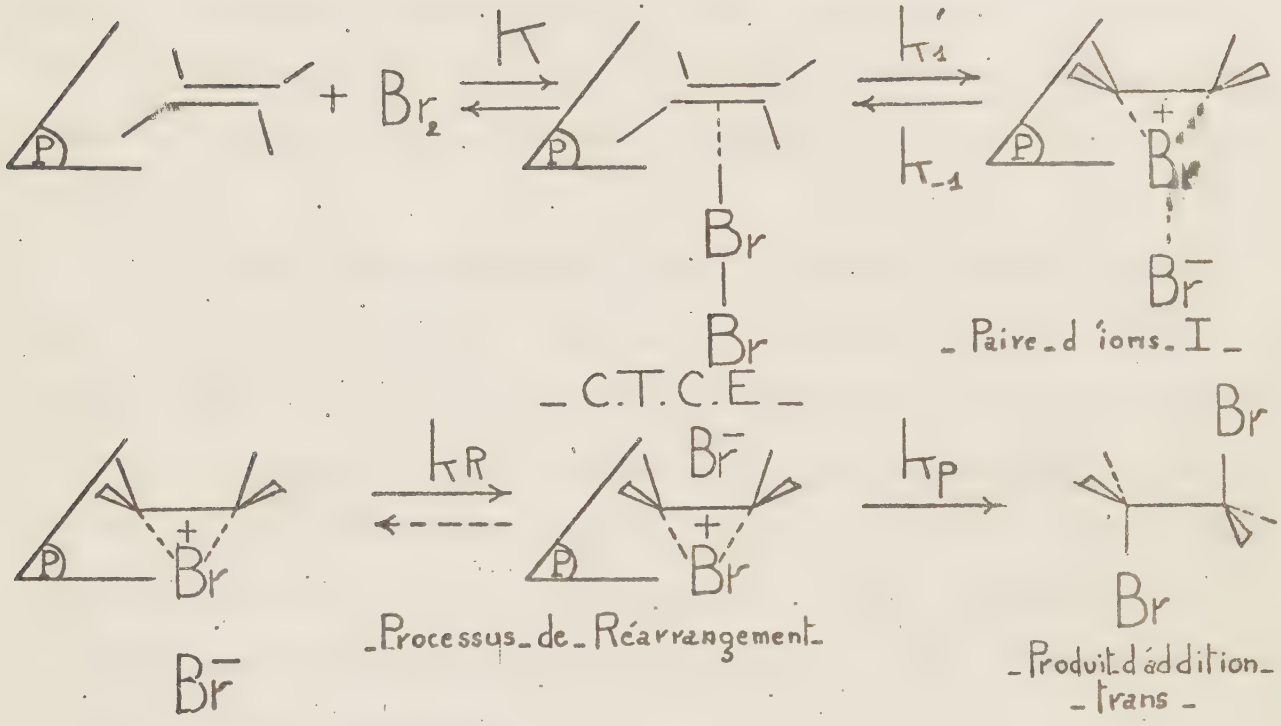
- Les valeurs des constantes de vitesse d'ionisation k_1 sont supérieures de 10^2 à 10^3 à celles des constantes de vitesse k_t.

Ces résultats montrent que les intermédiaires ioniques formés au cours du processus d'ionisation ne sont pas captés par le solvant (absence de produits d'addition mixte) et qu'un retour de ces intermédiaires ioniques vers les réactifs a lieu dans CF_3CO_2H(valeurs supérieures des constantes de vitesse d'ionisation k_1 comparées aux valeurs k_t).

Dans ces conditions, les méthodes cinétiques de caractérisation des différents intermédiaires ioniques mettent en évidence la formation, uniquement, d'une paire d'ions, sans que celle-ci se dissocie et ce, pour un effet de structure de 10^8 des alcènes allyliques $R-CH_2-CH=CH_2$(R= CH_3-CH_2- à R= CN-).

- L'addition trans de Br_2, observée sur les butènes-2 cis et trans dans CF_3CO_2H, permet de proposer un mécanisme de formation des produits par un réarrangement interne de la paire d'ions, formée lors de l'ionisation du C.T.C.E.(Schéma)

Mécanisme de formation des produits de la réaction de bromation dans CF_3CO_2H



Ce mécanisme est en accord avec les critères d'existence de paires d'ions définis par BJERRUM (46) et permet d'interpréter l'ensemble des résultats cinétiques obtenus pour la réaction de bromation dans CF_3CO_2H .

La formation de produit dibromé en l'absence de nucléophiles tels que Br^-, peut ainsi s'interpréter sur la base de ce mécanisme de réarrangement d'une paire d'ions, ce que ne pouvait faire le mécanisme Ad_EC1 pour lequel la distribution des produits d'addition est interprétée sur la base d'une attaque compétitive de nucléophiles sur un intermédiaire ionique.

Si l'intervention de paires d'ions est envisagée pour de nombreux mécanismes réactionnels (racémisation et réarrangement allylique par exemple), cette intervention est cependant limitée aux solvants dont la constante diélectrique doit satisfaire principalement aux conditions d'existence de paires d'ions.

Cette étude éffectuée dans un solvant particulier, CF_3CO_2H, met en évidence la nécéssité de caractériser dans d'autres solvants les différents intermédiaires ioniques consécutifs au processus d'ionisation des C.T.C.E. Une étude de la réactivité de ces intermédiaires ioniques vis à vis des nucléophiles du milieu réactionnel devrait en effet permettre une interprétation quantitative de la formation des produits de la réaction de bromation.

- BIBLIOGRAPHIE-

(1) a-J.E.DUBOIS et F.GARNIER,Chem.Comm.,1968,p.241
b- J.E.DUBOIS et F.GARNIER,Tetrahedron Letters,1966,n°26,pp.3047
c- J.E.DUBOIS et F.GARNIER,Tetrahedron Letters,1965,n°44,pp.3961
d- F.GARNIER et J.E.DUBOIS,Bull.Soc.chim.,1968,p.3797

(2) a- J.E.DUBOIS,P.ALCAIS et G.BARBIER,J.electrochem.Soc.,1964,p.359
b- J.E.DUBOIS et F.GARNIER,Spectrochim.Acta,1967,23,2279

(3) a- G.MOUVIER et J.E.DUBOIS,Bull.Soc.chim.,1968,p.1441
b- G.BARBIER et J.E.DUBOIS,J.Chim.Phys.,1968,65,p.1989
c- J.E.DUBOIS et E,Bienvenue,Tetrahedron Letters,1968,p.6777

(4) I.ROBERTS et G.E.KIMBALL,J.amer.chem.Soc.,1937,59,947

(5) J.E.DUBOIS et F.GARNIER,J.Chim.Phys.,1966,2,p.351

(6) P.D.BARTLETT et D.S.TARBELL,J.amer.chem.Soc.,1936,58,466

(7) J.CHRETIEN,M.DURAND et G.MOUVIER,Bull.Soc.chim.,1969,p.1966

(8) J.H.ROLSTON et K.YATES,J.amer.chem.Soc.,1969,91,1469

(9) S.WINSTEIN,B.APPEL,R.BAKER et A.DIAZ,Organic Reaction Mechanisms, an International Symposium,Cork,1965,Chemical Society,p.109

(10) a- S.WINSTEIN,E.CLIPPINGER,A.H.FAINBERG et G.C.ROBINSON, J.amer.chem.Soc.,1954,76,2597
b- S.WINSTEIN,E.CLIPPINGER,A.H.FAINBERG,R.HECK et G.C.ROBINSON, J.amer.chem.Soc.,1956,78,328
c- S.WINSTEIN et G.C.ROBINSON,J.amer.chem.Soc.,1958,80,169
d- S.WINSTEIN,P.E.KLINEDINST,Jr.,et E.CLIPPINGER., J.amer.chem.Soc.,1961,83,4986

(11) M.SZWARC,Ions and Ions Pairs in Organic Reactions,Vol.1, Wiley-Interscience,1972

(12) a- R.A.MACKAY,E.J.POZIOMEK et D.W.REGER,J.Physical Chemistry,1972,76,603
b- ASHOKA RAY,J.amer.chem.Soc.,1971,93,7146
c- T.E.HOGEN-ESCH et J.SMID,J.amer.chem.Soc.,1965,87,669

(12) d- T.R.GRIFFITHS et M.C.R.SYMONS,Mol.Phys.,1960,3,90

(13) a- H.SADEK et R.M.FUOSS,J.amer.chem.Soc.,1954,76,5905
b- E.GRUNWALD,Anal.chem.,1954,26,1696

(14) A.H.FAINBERG et S.WINSTEIN,J.amer.chem.Soc.,1956,78,2770

(15) A.DARGELOS,D.LIOTARD et M.CHAILLET,Tetrahedron,1972,28,5595

(16) a- X.Q.HUYNH et J.E.DUBOIS,J.chim.Phys.,1972,69,1482
b- Idem p.1488
c- J.E.DUBOIS,J.GUILLO et X.Q.HUYNH,Idem,p.1497

(17) J.H.ROLSTON et K.YATES,J.amer.chem.Soc.,1969,91,1477

(18) a- J.CHRETIEN,J.E.DUBOIS et M.DURAND,Tetrahedron Letters,à paraitre
b- J.CHRETIEN,Doctorat d'Etat

(19) a- N.P.KANYEV,J.gen.Chem.,USSR,1956,26,3037
b- Idem,1959,29,825

(20) J.R.ATKINSON et R.P.BELL,J.chem.Soc.,1963,3260

(21) Comm.Orale

(22) J.H.ROLSTON et K.YATES,J.amer.chem.Soc.,1969,91,1483

(23) a- G.A.OLAH et J.M.BOLLINGER,Idem,1967,89,4744
b- Idem,90,947
c- V.L.HEASLEY,P.H.CHAMBERLAIN,J.Org.Chem.,1970,35,539
d- R.E.BUCKLES,J.M.BADER et R.J.THURMAIER,J.Org.Chem.,1962,27,4523
e- R.C.FAHEY,Top.Stereochem.,1968,3,280
f- M.L.POUTSMA,J.amer.chem.Soc.,1965,87,4285
g- G.HEUBLEIN,J.prakt.Chem.,1966,31,84
h- J.G.TRAYNHAM,J.chem.Educ.,1963,40,392

(24) a- R.C.FAHEY et C.SCHUBERT,J.amer.chem.Soc.,1965,87,5172
b- M.D.JOHNSON et E.N.TRACHTENBERG,J.chem.Soc.,B,1968,1018
c- M.C.CABALEIRO,M.D.JOHNSON,B.E.SWEDLUND et J.G.WILLIAMS,Idem,1022
d- M.C.CABALEIRO et M.D.JOHNSON,J.chem.Soc.,B,1967,565
e- M.L.POUTSMA et J.L.KARTCH,J.amer.chem.Soc.,1967,89,6595

(25) a- S.WINSTEIN et A.H.FAINBERG,Idem,1958,80,459
b- A.H.FAINBERG et S.WINSTEIN,Idem,1956,78,2767

(25) c- A.H.FAINBERG,G.C.ROBINSON et S.WINSTEIN,J.amer.chem.Soc.,1956,78,2777
d- S.WINSTEIN et E.CLIPPINGER,Idem,1956,78,2784
e- S.WINSTEIN et K.C.SCHREIBER,Idem,1952,74,2165

(26) J.E.DUBOIS et F.GARNIER,Bull.Soc.Chim.,1967,4512

(27) G.A.OLAH,J.M.BOLLINGER,Y.K.MO et J.M.BRINICH,J.amer.chem.Soc., 1972,94,1164

(28) a- G.A.OLAH,Chem.Eng.News,1967,45,77
b- G.A.OLAH et C.U.PITTMAN,Advances in Physical Organic Chemistry, 1966,4,305
c- P.v.R.SCHLEYER,W.E.WATTS,R.C.FORT,Jr.,M.B.COMISAROW, J.amer.chem.Soc.,1964,86,5679
d- M.BROOKHART,Ph.d.Thesis,University of California,Los Angeles,1968

(29) a- A.DIAZ,I.LAZDINS et S.WINSTEIN,J.amer.chem.Soc.,1968,90,6546
b- J.E.NORDLANDER et W.G.DEADMAN,Tetrahedron Letters,1967,4409
c- P.E.PETERSON,R.E.KELLEY,Jr.,R.BELLOLI et K.A.SIPP, J.amer.chim.Soc.,1965,87,5169

(30) a- A.STREITWIESER et G.A.DAFFORN,Tetrahedron Letters,1969,1263
b- J.E.NORDLANDER et W.J.KELLY,J.amer.chem.Soc.,1969,91,996

(31) V.J.SHINER,Jr.,W.DOWD,Idem,1969,91,6528

(32) M.G.HARRIS et J.B.MILNE,Can.J.Chem.,1971,49,1888

(33) a- I.L.REICH,A.DIAZ et S.WINSTEIN,J.amer.chem.Soc.,1969,91,5635
b- A.DIAZ,I.L.REICH et S.WINSTEIN,Idem,1969,91,5637

(34) P.E.PETERSON et J.F.WALLER,Idem,1972,94,991

(35) T.W.BENTLEY,F.L.SCHADT et P.v.R.SCHLEYER,Idem,1972,94,994

(36) a- W.DANNHAUSER et R.H.COLE,Idem,1952,74,6105
b- E.L.MACKOR,P.J.SMIT et J.H. van der WAALS,Trans.Far.Soc., 1957,53,1309

(37) a- T.L.SMITH et J.H.ELLIOT,J.amer.chem.Soc.,1953,75,3566
b- M.M.JONES et E.GRISWOLD,Idem,1954,76,3247

(38) a- D.B.SCAIFE et H.J.V.TYRELL,J.chem.Soc.,1958,386
b- P.B.D. de La MARE,O.M.H. el DUSOUQUI,J.G.TILLET et M.ZELTNER, Idem,1964,5306
c- J.E.DUBOIS et H.HERZOG,Bull.Soc.chim.,1963,57

(39) P.ALCAIS,F.ROTHENBERG et J.E.DUBOIS,J.chim.Phys.,1967,64,1818

(40) H.H.HYMAN et R.A.GARBER,J.amer.chem.Soc.,1959,81,1847

(41) a- P.E.PETERSON,C.CASEY,E.V.P.TAO,A.AGTARAP et G.THOMPSON, Idem,1965,87,5163

b- P.E.PETERSON et G.ALLEN,J.Org.Chem.,1962,27,2290

(42) a- M.EIGEN et L. de MAEYER,Technique of Organic Chemistry,vol.8, Interscience,New-York,1963

b- G.H.CZERLINSKI,Chemical Relaxation,M.Dekker Inc.,New-York,1966

(43) A.DIAZ et S.WINSTEIN,J.amer.chem.Soc.,1969,91,4300

(44) a- R.W.TAFT,E.PRICE,I.R.FOX,I.C.LEWIS,K.K.ANDERSEN et G.T.DAVIS, Idem,1963,85,709

b- R.W.TAFT,J.Phys.Chem.,1960,64,1805

(45) P.E.PETERSON,D.M.CHEVLI,K.A.SIPP,J.Org.Chem.,1968,33,972

(46) a- BJERRUM,N.,Kgl.DANSKE VIDENSKAB.SELSKAB,Matt.fys.Medd.,1926,9,7

b- FUOSS,R.M.,Trans.Far.Soc.,1934,30,967

(47) a- G.HEUBLEIN et P.HALLPAP,Z.Chem.,1969,9,450

b- E.HUCKEL,Z.Physik.,1931,70,204

(48) a- H.L.GOERING et E.F.SILVERSMITH,J.amer.chem.Soc.,1955,77,1129

b- H.L.GOERING,T.D.NEVITT et E.F.SILVERSMITH,Idem,1955,77,5026

(49) P.B.D. de La MARE,N.V.KLASSEN et R.KOENIGSBERGER,J.chem.Soc., 1961,5285

PARTIE EXPERIMENTALE

La partie expérimentale comprendra deux chapitres correspondant aux mesures cinétiques dans CF_3CO_2H et à l'identification des produits de la réaction de bromation dans ce même solvant pour les alcènes allyliques $R-CH_2-CH=CH_2$.

I / Mesures cinétiques dans CF_3CO_2H.

I.1/ Méthodes

Deux méthodes, spectrocinétique (2^b) et couloampérométrique (2^a), mises au point au laboratoire, ont été utilisées conjointement pour couvrir l'ensemble des valeurs des constantes de vitesse de la population allylique étudiée: la méthode spectrocinétique pour les constantes de vitesse de 10^2 à 10^{-3} ($1.m^{-1}.sec.^{-1}$) et la méthode couloampérométrique pour les constantes de vitesse de 10^6 à 10^2 ($1.m^{-1}.sec.^{-1}$).

Puisque ces méthodes ont été décrites en détail ($2^{a,b}$), nous n'en mentionnerons que les caractéristiques essentielles.

Soit la réaction Alcène + Br_2 $\xrightarrow{k_{exp}}$ Produits, dont on se propose de mesurer la constante de vitesse k_{exp}. Les deux méthodes précitées permettent d'enregistrer directement les concentrations de l'un des réactifs, Br_2, en fonction du temps.

La constante de vitesse du $2^{ème}$ ordre, k_{exp}, de l'expression (1) peut être calculée par la relation (2) où $(Br_2)_t$, $(Br_2)_{to}$, $(Al)_t$ et $(Al)_{to}$ représentent les concentrations de Br_2 et de l'alcène au temps t et to .

$$(1)\quad -d(Br_2)/dt = k_{exp}(Al)\,(Br_2)$$

$$(2)\quad k_{exp} = \frac{2,3}{t\left((Al)_{to}-(Br_2)_{to}\right)}\left(\log\frac{(Al)_t}{(Br_2)_t} - \log\frac{(Al)_{to}}{(Br_2)_{to}}\right)$$

Par la méthode couloampérométrique, le brome est produit par électrolyse à courant constant d'une solution de bromure de lithium dans CF_3CO_2H. La concentration de Br_2 est suivie en fonction du temps en enregistrant le courant limite du à Br_2 et lui étant proportionnel, entre deux électrodes de platine. L'alcène, diluée dans le solvant si nécéssaire, est injectée directement dans une cellule de 20 cc avec une microseringue.

Les faibles valeurs des concentrations des réactifs, de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} $m.l^{-1}$ permettent d'atteindre avec une reproductibilité satisfaisante des constantes de vitesse k_{exp} de l'ordre de $5.10^{6} l.m^{-1}.sec^{-1}$.

Par la méthode spectrocinétique, les constantes de vitesse sont obtenu en enregistrant directement la densité optique de l'un des réactifs, Br_2, en fonction du temps.

Le brome étant en solution dans une cuve thermostatée, avec agitation, l'alcène est injectée directement dans la cuve. La densité optique de Br_2, enregistrée en fonction du temps à longueur d'onde fixée (vers 400 mμ) est directement proportionnelle à la concentration de Br_2.

Les principes des deux méthodes de mesure ayant été vus, nous mentionnerons uniquement quelques exemples de détermination des constantes de vitesse. Ces exemples comprendront également les mesures éffectuées par les deux méthodes sur le même alcène pour justifier leur utilisation conjointe.

Toutes les oléfines utilisées sont commerciales (Phillips, K and K, Light, Eastman, Prosynor). Pour leur utilisation, celle-çi ont été récupérées par CPV (Aerograph A 700 et Autoprep A 90) à un degré de pureté supérieur à 99,8% ou distillées sur colonne Nester and Faust.Les sels utilisés sont de provenance Prolabo RP séchés à l'étuve pendant 48^{h} à 120-150°c.

I.2/ Détermination de constantes de vitesse de bromation dans CF_3CO_2H

I.2.1/ Alcène= Acétate d'allyle $CH_3-CO_2-CH_2-CH=CH_2$

Concentration de LiBr= $10^{-2} m.l^{-1}$

25°c

-Pesée et dissolution de $43,48.10^{-3}$g de LiBr dans 50cc de CF_3CO_2H,soit $(LiBr) = 10^{-2} m.l^{-1}$

a/ Deux cc de cette solution sont placés dans la cuve de spectro thermostatée à 25°c et agitée par un aimant entrainé par un moteur se trouvant sous la cuve, de chemin optique 1 cm. Le brome est injecté sa concentration initiale est $(Br_2)_{to} = 8.10^{-3} m.l^{-1}$. L'acide CF_3CO_2H étant très corrosif, l'étanchéité est obtenue par une mince feuille de téflon intercalée entre la cuve et le couvercle en téflon de celle-çi. Ceci présente en outre l'avantage de maintenir constant le volume de la cuve en évitant l'évaporation de CF_3CO_2H. Une ouverture conique a été ménagée dans le couvercle pour l'injection de l'alcène à l'aide d'une seringue. Lors de l'injection, seule l'aiguille de la seringue perce la feuille de téflon.

L'enregistrement Absorbance-Temps est déclenché à longueur d'onde fixe, 400 mμ, correspondant à la bande d'absorption de Br_2. Injection de $17,74.10^{-3}$g d'acétate d'allyle dans la cuve de spectrc Cette injection est effectuée directement dans la cuve par une ouverture mobile du couvercle fermant le compartiment.

La concentration initiale d'alcène $(Al)_{to}$ est donc égale à $8,82.10^{-2}m.l^{-1}$.

La variation de l'absorbance du brome A_t est enregistrée en fonction du temps $A_t = f(t)$.

La concentration initiale d'alcène étant dix fois supérieure à celle du brome, on peut ramener dans ce cas l'équation cinétique (2) à celle d'un pseudo 1er ordre (3) .

$$(3) \qquad k_{exp}.(Al)_{to} = 2,3 \log \frac{(Br_2)_t}{(Br_2)_{to}} \; / \; t$$

Puisque l'on suit l'absorbance A_t en fonction du temps, la relation (3) devient (4)=

$$(4) \qquad \log A_t = - \frac{k_{exp}.(Al)_{to}}{2,3} t - \log A_{to}$$

La représentation de $\log A_t$ en fonction du temps conduit à une droite de pente $p = - \frac{k_{exp}.(Al)_{to}}{2,3}$. La valeur de la constante de vitesse k_{exp} est donc obtenue par la relation $k_{exp} = - \frac{2,3.p}{(Al)_{to}}$.

Les points représentatifs de la fonction $\log A_{Br_2} = f(t)$ sont tracés sur la figure 1. Ces points, correspondant à 80% d'avancement de la réaction, vérifient une relation linéaire de pente $p = 0,148$ sec.$^{-1}$

Ceci permet de vérifier l'invariabilité de la constante de vitesse k_{exp} en fonction de l'avancement de la réaction. Cette constante de vitesse , dans ce cas, est donc égale à =

$$k_{exp} = \frac{0,148 \; . \; 2,3}{8,82.10^{-2}} = 3,82 \text{ sec}^{-1}.1.m^{-1}$$

b/ Injection de $27,56.10^{-3}$g d'alcène ce qui correspond à une concentration initiale de réactif alcène $(Al)_{to}$ de $13,80.10^{-2}m.l^{-1}$. La concentration initiale de brome $(Br_2)_{to}$ est également de l'ordre de $8.10^{-3}m.l^{-1}$ soit 17 fois inférieure à celle de l'alcène.

Les points représentatifs de la fonction $\log A_t = f(t)$ sont tracés sur la figure 2. La pente de la droite obtenue pour 80% de la réaction est égale à 0,224 sec.$^{-1}$ La constante de vitesse est donc égale à $0,224.2,3 / 13,80.10^{-2}$ soit $k_{exp} = 3,74$ $1.m^{-1}.sec.^{-1}$

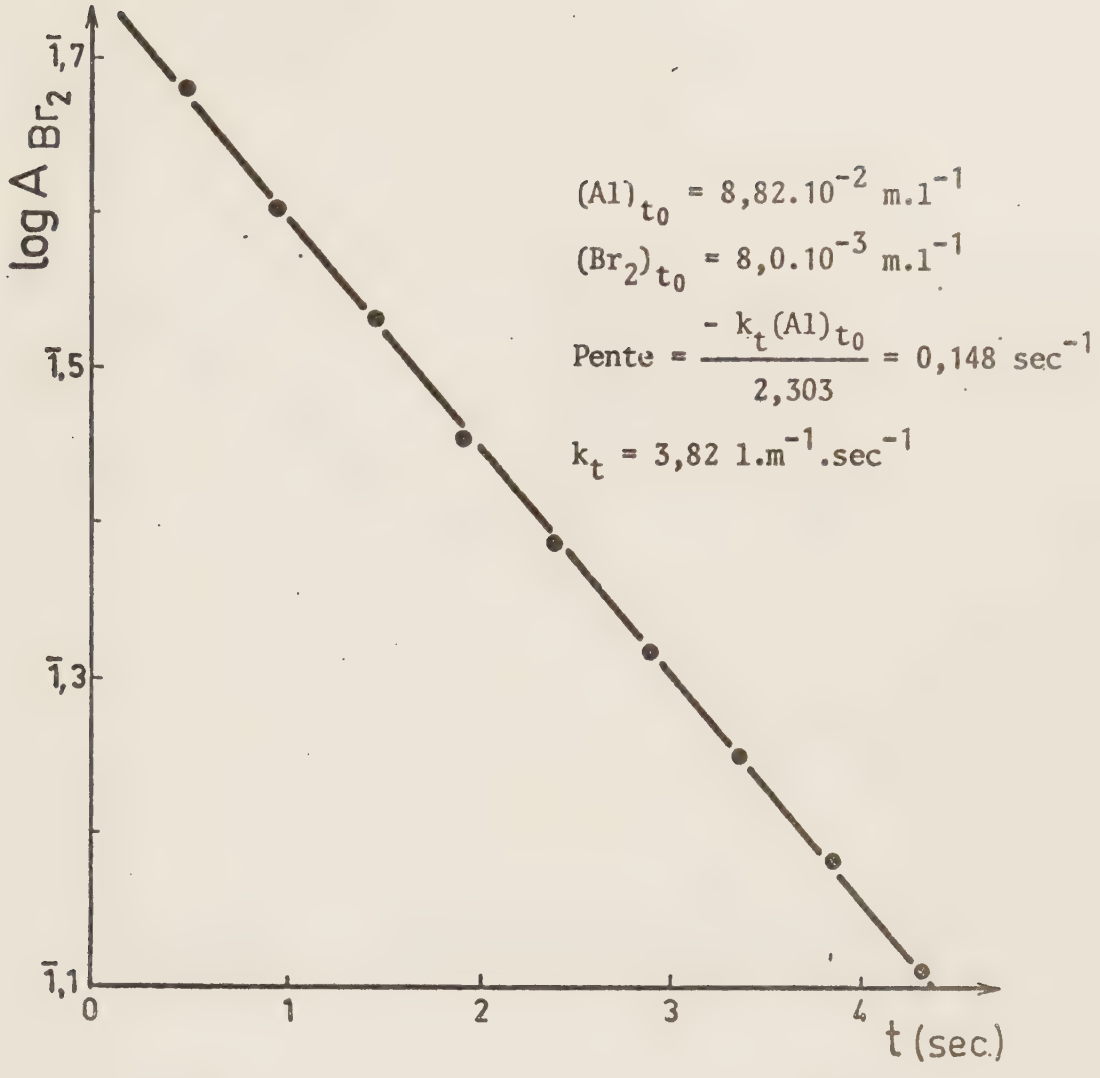


Figure 1 : Détermination de la constante de vitesse de bromation de l'Acétate d'allyle à 25° C dans CF_3CO_2H à 10^{-2} m.l^{-1} LiBr.

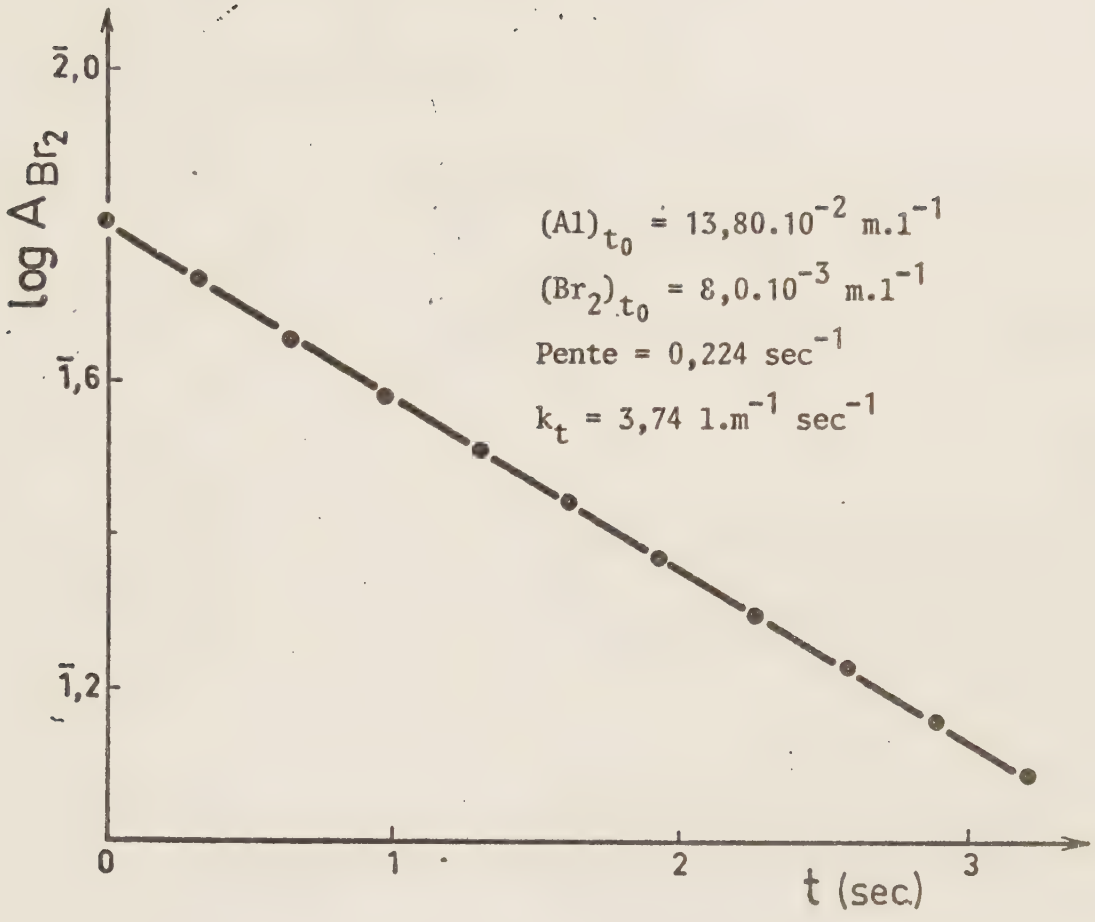


Figure 2 : Détermination de la constante de vitesse de bromation de l'Acétate d'allyle à 25° C dans CF_3CO_2H à 10^{-2} m.l^{-1} LiBr.

I.2.2/ Alcène= Acétate d'allyle

Concentration de $LiClO_4$= 5.10^{-2} m.l^{-1}

25°c

a/ $(Al)_{to}$= $1,395.10^{-1}$ m.l^{-1}

$(Br_2)_{to}$= 7.10^{-3} m.l^{-1}

Les points représentatifs de la fonction log A_t= f(t) sont reportés sur la figure 3. La pente de la droite est égale à 0,3 $sec.^{-1}$ et correspond à 90% de la réaction.

La constante de vitesse est donc égale à 0,3.2,3 / $1,395.10^{-1}$ soit k_{exp}= 4,95 sec^{-1}.

b/ $(Al)_{to}$= 10^{-1} m.l^{-1}

$(Br_2)_{to}$= 8.10^{-3} m.l^{-1}

Les points représentatifs de la fonction log A_t= f(t) sont représentés sur la figure 4. La pente de la droite obtenue est égale à 0,22 sec^{-1}. Ceci conduit à une constante de vitesse k_{exp} égale à 0,22.2,3 / 10^{-1} = 5,05 $l.m^{-1}.sec.^{-1}$

I.2.3/ Détermination de la constante de vitesse de bromation du Chlorure d'allyle CH_2=CH-CH_2-Cl par les méthodes couloampérométrique et spectrocinétique.

Puisque il a été nécessaire d'utiliser deux méthodes pour couvrir toute la gamme de réactivité étudiée, nous avons mesuré les constantes de vitesse par ces deux méthodes, de trois alcènes, acétate d'allyle, alcool allylique et chlorure d'allyle. Une concordance satisfaisante des valeurs obtenues pour le même alcène par ces deux méthodes justifie leur emploi simultané.

Nous reportons les mesures des constantes de vitesse de bromatio du chlorure d'allyle par les deux méthodes couloampérométrique et spectrocinétique (Tableaux I et II).

I.2.4/ Influence de la quantité d'eau résiduelle dans CF_3CO_2H sur les constantes de vitesse.

La quantité d'eau dans CF_3CO_2H (mesurée par la méthode de K.FISCHER) , en l'absence de sel est inférieure à 100 mg / kg (de 70 à 100) et en présence de LiBr, inférieure à 700 mg / kg (de 200 à 700).

Les constantes de vitesse de bromation du Diméthyl-4,4 Pentène-1

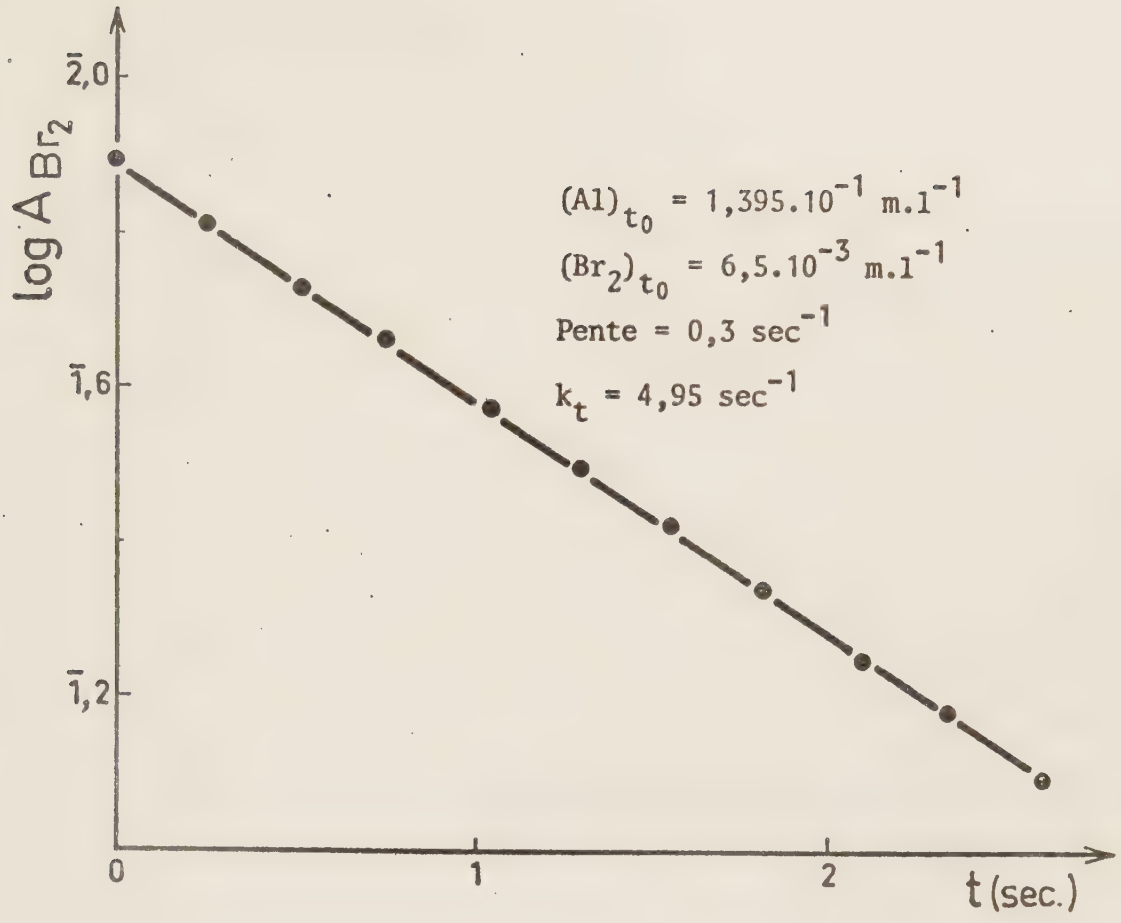


Figure 3 : Détermination de la constante de vitesse de bromation de l'Acétate d'allyle à 25° C dans CF_3CO_2H à 5.10^{-2} m.l^{-1} $LiClO_4$.

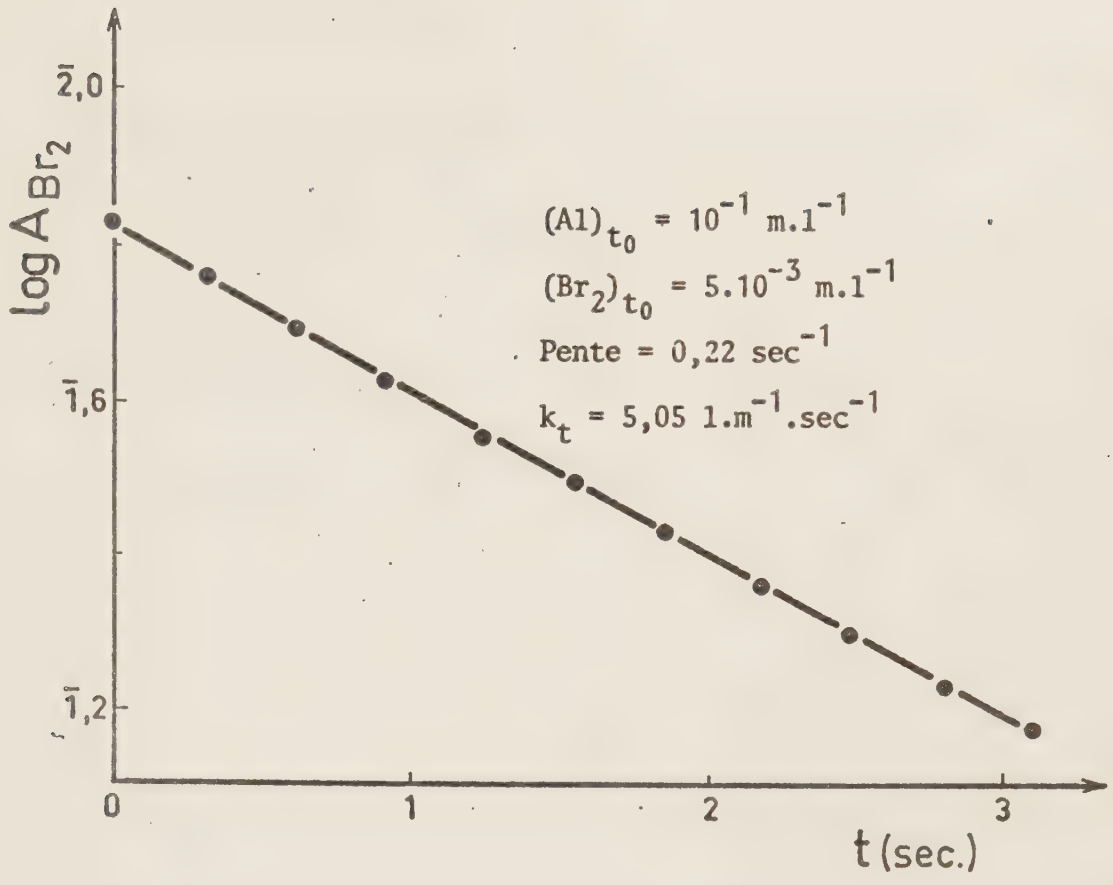


Figure 4 : Détermination de la constante de vitesse de bromation de l'Acétate d'allyle à 25° C dans CF_3CO_2H à 5.10^{-2} m.l^{-1} $LiClO_4$.

Tableau I

Détermination de la constante de vitesse de bromation du chlorure d'allyle $CH_2=CH-CH_2-Cl$ à 0,2 $m.l^{-1}$ LiBr, 25°c, par la méthode couloampérométrique.

(Chlorure d'allyle) $m.l^{-1}$	(Br_2) $m.l^{-1}$	k_{exp} $l.m^{-1}.sec.^{-1}$
$2,35.10^{-4}$	$1,22.10^{-4}$	$3,42.10^{1}$
-	-	3,42 -
-	-	3,44 -
4,65 -	1,38 -	3,42 -
-	-	3,42 -
-	-	3,30 -
-	-	3,42 -
4,75 -	1,22 -	3,50 -
-	-	3,30 -
-	-	3,32 -
-	-	3,42 -

$$k_{exp} = (3,40 \pm 0,10). 10^{1}$$

Tableau II

Détermination de la constante de vitesse de bromation du chlorure d'allyle $CH_2=CH-CH_2-Cl$ à 0,2 $m.l^{-1}$ LiBr, 25°c, par la méthode spectrocinétique.

(Chlorure d'allyle) $m.l^{-1}$	(Br_2) $m.l^{-1}$	k_{exp} $l.m^{-1}.sec.^{-1}$
$1,61.10^{-2}$	$6,2.10^{-3}$	$3,50.10^{1}$
1,62 -	6,1 -	3,74 -
1,81 -	6,3 -	3,64 -
1,64 -	5,7 -	3,32 -
2,45 -	6,0 -	3,22 -
2,50 -	6,0 -	3,08 -
1,22 -	6,0 -	3,38 -
1,30 -	5,5 -	3,34 -

$$k_{exp} = (3,41 \pm 0,33). 10^{1}$$

Tableau III

Influence de la quantité d'eau résiduelle de CF_3CO_2H sur la constante de vitesse de bromation du Diméthyl-4,4 Pentène-1

k_{exp} $l.m^{-1}.sec.^{-1}$	Quantité d'eau (mg H_2O / kg CF_3CO_2H)
$2,73.10^{5}$	300
2,68 -	1000
3,44 -	5000
3,58 -	10000

à 0,2 $m.l^{-1}$ de LiBr, 25°c, ont été mesurées à différentes valeurs de la quantité d'eau pour évaluer les limites de l'influence de celle-çi. Ces mesures sont reportées dans le tableau III .

Les valeurs de ce tableau montrent que dans nos conditions expérimentales, la quantité d'eau résiduelle n'influe pas sur les constantes de vitesse de bromation.

I.3 RESULTATS CINETIQUES

Ctes de vitesse de bromation k_{exp} dans $CF_3\ CO_2H$ à 25° C.

ACETATE D'ALLYLE $CH_2=CH-CH_2-CO_2CH_3$

(LiBr) $m.l^{-1}$	(Oléfine) $m.l^{-1}$	(Br_2) $m.l^{-1}$	k_{exp} $l.m^{-1}sec^{-1}$	$\bar{k}_t$
0	de $1,790.10^{-1}$	de $4.5.10^{-3}$	3,42	
	à $0,930.10^{-1}$	à $8.5.10^{-3}$	3,25	
			3,37	3,33
			3,30	
			3,33	
$5,10^{-3}$	de $1,910.10^{-1}$	de $4,5.10^{-3}$	3,57	
	à $0,930.10^{-1}$	à $8,5.10^{-3}$	3,40	
			3,53	3,44
			3,33	
			3,36	
10^{-2}	de $1,865.10^{-1}$	"	3,60	
	à $0,882.10^{-1}$		3,74	
			3,57	
			3,50	3,67
			3,68	
			3,82	
			3,82	

3.10^{-2}	de $1,855.10^{-1}$ à $0,945.10^{-1}$	"	3,92	3,92
			3,98	
			3,87	
			3,54	
			3,78	
			4,08	
			4,26	
5.10^{-2}	de $1,350.10^{-1}$ à $0,912.10^{-1}$	"	4,42	4,39
			4,57	
			4,28	
			4,30	
7.10^{-2}	de $1,855.10^{-1}$ à $0,935.10^{-1}$	"	4,90	4,85
			4,83	
			4,81	
			4,70	
			4,85	
			5,00	
10^{-1}	de $1,840.10^{-1}$ à $0,910.10^{-1}$	"	5,16	5.33
			5,60	
			5,36	
			5,35	
			4,85	
			5,70	
			5,29	

$1,5.10^{-1}$	de $1,850.10^{-1}$ à $9,15.10^{-1}$	"	6,73 6,03 6,86 7,41 6,77 6,10	6,65
2.10^{-1}	de $1,660.10^{-1}$ à $0,900.10^{-1}$	"	7,62 7,83 8,37 7,86 7,98 7,95	7,93

$(LiClO_4)$ $m.l^{-1}$

10^{-2}	de $1,825.10^{-1}$ à $0,740.10^{-1}$	"	3,82 3,85 3,65 4,15 3,85 3,75 3,66	3,82
3.10^{-2}	de $1,455.10^{-1}$ à $0,760.10^{-1}$	"	4,05 4,23 4,42 4,22	4,23

5.10^{-2}	de $1,845.10^{-1}$ à $1,000.10^{-1}$	"	4,95 5,01 4,92 4,88 5,21 5,01 4,69	4,95
$10.^{-1}$	de $1,925.10^{-1}$ à $1,400.10^{-1}$	"	6,31 6,26 6,25 6,38 6,30	6,30
$1,25.10^{-1}$	de $1,950.10^{-1}$ à $1,010.10^{-1}$	"	7,02 7,30 7,17 7,18	7,17

(LiCl)
$m.1^{-1}$

10^{-2}	de $1,975.10^{-1}$ à $1,070.10^{-1}$	"	3,70 3,70 3,53 3,40 3,57 3,40 3,48	3,54

5.10^{-2}	de $2,00.10^{-1}$ à $1,13.10^{-1}$	"	4,12 4,44 4,55 4,09	4,30
10^{-1}	de $1,940.10^{-1}$ à $1,015.10^{-1}$	"	5,85 5,60 5,52 5,50 5,45 5,48	5,56
0,2	de $1,520.10^{-1}$ à $1,085.10^{-1}$	"	7,46 7,69 7,43 7,42 7,52	7,50

BUTENE-NITRILE $CH_2=CH-CH_2-CN$

(LiBr) $m.l^{-1}$	(Oléfine) $m.l^{-1}$	(Br_2) $m.l^{-1}$	k_{exp} $l.m^{-1}.sec^{-1}$	$\bar{k}_{exp}$ $l.m^{-1}.sec^{-1}$
0	$9,52.10^{-1}$ à $5,20.10^{-1}$	5.10^{-3} à 7.10^{-3}	$6,72.10^{-3}$ 6,61 " 6,66 " 6,67	$6,66.10^{-3}$

10^{-2}	de $8,95.10^{-1}$ à $4,43.10^{-1}$	4.10^{-3} à 8.10^{-3}	$1,11.10^{-2}$ 1,13 1,16 1,10 1,13	$1,13.10^{-2}$
5.10^{-2}	de $8,85.10^{-1}$ à $4,48.10^{-1}$	4.10^{-3} à 6.10^{-3}	$2,97.10^{-2}$ 2,90 2,80 2,68 3,25 3,25 2,62	$2,92.10^{-2}$
10^{-1}	de $8,95.10^{-1}$ à $4,32.10^{-1}$	4.10^{-3} à 6.10^{-3}	$5,49.10^{-2}$ 5,57 4,94 4,97 5,77 5,95 4,83	$5,36.10^{-2}$
$1.5.10^{-1}$	de $9,15.10^{-1}$ à $3,65.10^{-1}$	4.10^{-3} à 6.10^{-3}	$8,02.10^{-2}$ 7,65 7,85 8,03 7,66	$7,84.10^{-2}$

2.10^{-1}	de $9,60.10^{-1}$ à $3,42.10^{-1}$	"	$9,47.10^{-1}$	$9,84.10^{-2}$
			9,53	
			9,98	
			10,04	
			9,82	
			10,03	
			10,26	
			9,94	
			9,79	
			9,35	
			10,07	

DIMETHYL 4-4 PENTENE-1

$$CH_2=CH-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$$

(LiBr) $m.l^{-1}$	(Oléfine) $m.l^{-1}$	(Br_2) $m.l^{-1}$	k_t $l.m^{-1}sec^{-1}$	$\bar{k}_{exp}$ $l.m^{-1}.sec.^{-1}$
0,07	de $1,54.10^{-6}$ à $0,952.10^{-6}$	$2,58.10^{-6}$ à $1,27.10^{-6}$	$2,16.10^{5}$	$2,06.10^{5}$
			1,99	
			2,05	
			2,08	
			2,17	
			1,96	
0,1	de $1,352.10^{-6}$ à $0,750.10^{-6}$	$2,53.10^{-6}$ à $1,425.10^{-6}$	$2,30.10^{5}$	$2,20.10^{5}$
			2,11	
			2,16	
			2,25	
			2,17	

0,2	de $1,41.10^{-6}$ à $0,630.10^{-6}$	$2,63.10^{-6}$ à $1,34.10^{-6}$	$2,69.10^{5}$ 2,62 2,52 2,59 2,97 2,92 2,80 2,76 2,78	$2,74.10^{5}$
0,4	de $1,41.10^{-6}$ à $0,67.10^{-6}$	$2,52.10^{-6}$ à $1,53.10^{-6}$	$5,25.10^{5}$ 4,80 5,04 5,15 4,90 5,17	$5,05.10^{5}$

DIMETHYL 4-4 PENTENE-1 (LiBr) = 0,07 $m.l^{-1}$

$(LiClO_4)$ $m.l^{-1}$	(Oléfine) $m.l^{-1}$	(Br_2) $m.l^{-1}$	k_t $l.m^{-1}sec^{-1}$	$\bar{k}_{exp}$ $l.m^{-1}.sec.^{-1}$
10^{-2}	de $1,336.10^{-6}$ à $0,652.10^{-6}$	$2,151.10^{-6}$ à $1,352.10^{-6}$	$2,13.10^{5}$ 2,21 2,12 2,28 2,27 2,20 2,19	$2,20.10^{5}$

2.10^{-2}	de $1,436.10^{-6}$ à $0,645.10^{-6}$	$2,135.10^{-6}$ à $1,251.10^{-6}$	$2,26.10^{5}$ 2,30 2,31 2,37 2,23 2,29 2,35	$2,30.10^{5}$
5.10^{-2}	de $1,465.10^{-6}$ à $0,621.10^{-6}$	$2,136.10^{-6}$ à $1,151.10^{-6}$	$2,57.10^{5}$ 2,52 2,40 2,35 2,47	$2,46.10^{5}$
10^{-1}	de $1,421.10^{-6}$ à $0,576.10^{-6}$	$2,117.10^{-6}$ à $1,071/10^{-6}$	$2,81.10^{5}$ 2,87 2,90 3,02 2,96 2,93	$2,91.10^{5}$

$(LiClO_4)$ $m.l^{-1}$	Oléfine) $m.l^{-1}$	(Br_2) $m.l^{-1}$	k_{exp} $l.m^{-1}sec^{-1}$	$\bar{k}_{exp}$ $l.m^{-1}.sec.^{-1}$
2.10^{-1}	de $1,375.10^{-6}$ à $0,492.10^{-6}$	$1,982.10^{-6}$ à $1,052.10^{-6}$	$3.51.10^{5}$ 3,80 3,81 3,52 3,78 3,54	$3,66.10^{5}$

ALCOOL ALLYLIQUE $CH_2=CH-CH_2-OH$

(LiBr) $m.l^{-1}$	(Oléfine) $m.l^{-1}$	(Br_2) $m.l^{-1}$	k_{exp} $l.m^{-1}sec^{-1}$	$\overline{k}_{exp}$ $l.m^{-1}sec^{-1}$
0	de $26,7.10^{-3}$ à $13,5.10^{-3}$	7.10^{-3} à $5,5.10^{-3}$	$6,9510^1$ 6,55 7,20 6,20 7,88 7,22	$7,00.10^1$
5.10^{-2}	12.10^{-3} à $5,5.10^{-3}$	$4,2.10^{-3}$ à 3.10^{-3}	$9,40.10^1$ 10,45 8,85 10,50 9,35 9,32	$9,65.10^1$
10^{-1}	de $2,1.10^{-3}$ à $4,05.10^{-3}$	$5,2.10^{-3}$ à $2,8.10^{-3}$	$12,1.10^1$ 11,6 11,3 10,9 11,7 11,5	$11,5.10^1$

2.10^{-1}	de $1,822.10^{-3}$ à $0,942.10^{-3}$	$6,37.10^{-3}$ à $11,3.10^{-3}$	$15,6.10^{1}$ $17,2.10^{1}$ 15,7 15,9 16,4 17,6	$16,4.10^{1}$

CHLORURE D'ALLYLE $CH_2=CH-CH_2-Cl$

(LiBr) $m.l^{-1}$	(Oléfine) $m.l^{-1}$	(Br_2) $m.l^{-1}$	k_{exp} $l.m^{-1}sec^{-1}$	$\overline{k}_{exp}$ $l.m^{-1}sec^{-1}$
0	de $27,2.10^{-3}$ à $12,1.10^{-3}$	5.10^{-3} $3,5.10^{-3}$	$1,85.10^{1}$ $1,78.10^{1}$ 1,79 1,64 1,77 1,65 1,75	$1,75.10^{1}$
$2,5.10^{-2}$	de $23,1.10^{-3}$ à $11,72.10^{-3}$	$3,5.10^{-3}$ à 5.10^{-3}	$1,93.10^{1}$ 1,89 1,88 1,76 1,78 1,74 1,82	$1,83.10^{1}$

5.10^{-2}	de $22,1.10^{-3}$ à $10,62.10^{-3}$	$3,5.10^{-3}$ à $5,5.10^{-3}$	$2,02.10^{1}$ 2,18 2,08 2,06 2,54 1,97 2,03	$2,13.10^{1}$
10^{-1}	de $20,42.10^{-3}$ à $11,65.10^{-3}$	$4,5.10^{-3}$ à 5.10^{-3}	$2,54.10^{1}$ 2,47 2,44 2,26 2,37 2,44 2,42	$2,42.10^{1}$
$1,5.10^{-1}$	de $18,7.10^{-3}$ à $10,51.10^{-3}$	$5,5.10^{-3}$ à $3,5.10^{-3}$	$3,12.10^{1}$ 3,09 2,88 2,91 2,95 3,05 3,01	$3,00.10^{1}$

2.10^{-1}	25.10^{-3} à $12,2.10^{-3}$	$6,3.10^{-3}$ à $5,5.10^{-3}$	$3,50.10^{1}$ 3,74 3,64 3,32 3,22 3,08 3,38 3,34	$3,41.10^{1}$

$(LiClO_4)$

$m.l^{-1}$

3.10^{-2}	de $24,51.10^{-3}$ à $12,53.10^{-3}$	3,4 à 5.10^{-3}	$2,19.10^{1}$ 2,14 1,97 1,99 2,03 2,17 2,07	$2,08.10^{1}$
7.10^{-2}	de $21,92.10^{-3}$ à $11,56.10^{-3}$	$3,5.10^{-3}$ à 5.10^{-3}	$2,80.10^{1}$ 2,78 2,60 2,58 2,75 2,63	$2,69.10^{1}$

10^{-1}	de $19,89.10^{-3}$ à $11,45.10^{-3}$	3.10^{-3} à 6.10^{-3}	$3,13.10^{1}$ 3,10 2,95 2,92 3,07 2,89	$3,01.10^{1}$
$1,25.10^{-1}$	de $18,75.10^{-3}$ à $9,56.10^{-3}$	3.10^{-3} à $5,5.10^{-3}$	$3,55.10^{1}$ 3,52 3,36 3,48 3,29 3,32	$3,42.10^{1}$
$1,5.10^{-1}$	de $17,32.10^{-3}$ à $8,75.10^{-3}$	3.10^{-3} à 5.10^{-3}	$3,68.10^{1}$ $3,71.10^{1}$ 3,75 3,47 3,51 3,54	$3,61.10^{1}$

(LiCl)

5.10^{-2}	de $24,82.10^{-3}$ à $12,56.10^{-3}$	3.10^{-3} 5.10^{-3}	$2,28.10^{1}$ 2,30 2,11 2,33 2,14 2,17	$2,22.10^{1}$
10^{-1}	de $20,87.10^{-3}$ à $11,75.10^{-3}$	3.10^{-3} à 5.10^{-3}	$2,87.10^{1}$ 2,90 2,72 2,68 2,66 2,85	$2,78.10^{1}$
$1,25.10^{-1}$	de $17,87.10^{-3}$ à $10,17.10^{-3}$	3.10^{-3} 5.10^{-3}	$3,10.10^{1}$ 3,04 3,07 2,84 2,88 2,90	$2,97.10^{1}$

BROMURE D'ALLYLE

(LiBr) $m.l^{-1}$	(Oléfine) $m.l^{-1}$	(Br_2) $m.l^{-1}$	k_{exp} $l.m^{-1}sec^{-1}$	$\bar{k}_{exp}$
0	de $26,94.10^{-3}$	3.10^{-3}	$1,91.10^{1}$	
	à $11,76.10^{-3}$	5.10^{-3}	1,93	
			1,88	$1,87.10^{1}$
			1,81	
			1,84	
			1,86	
0,1	de $3,225.10^{-3}$	12,35	$3,02.10^{1}$	
	à $5,375.10^{-3}$	à $8,43.10^{-7}$	3,05	
			2,96	
			3,03	$2,95.10^{1}$
			2,85	
			2,87	
			2,87	
0,2	de $1,725.10^{-3}$	$16,45.10^{-7}$	$4,05.10^{1}$	
	à $1,14.10^{-3}$	à $7,65.10^{-7}$	4,08	
			4,05	
			3,80	$3,96.10^{1}$
			3,88	
			3,92	
			3,94	
			3,97	

PROPENE

(LiBr) $m.l^{-1}$	(Oléfine) $m.l^{-1}$	(Br_2) $m.l^{-1}$	k_{exp} $m^{-1}.l.sec^{-1}$	$\bar{k}_{exp}$
0,1	de $8,72.10^{-7}$ à $3,43.10^{-7}$	$16,51.10^{-3}$ à $7,54.10^{-7}$	$3,57.10^{5}$ 3,61 3,52 3,38 3,30 3,32 3,46	$3,45.10^{5}$
0,2	de $7,5.10^{-7}$ à $2,32.10^{-7}$	$15,38.10^{-7}$ à $6,47.10^{-7}$	$4,62.10^{5}$ 5,00 4,56 4,38 4,71 4,70 4,56 4,95 4,96	$4,71.10^{5}$

BUTENE-1

(LiBr) $m.l^{-1}$	(Oléfine) $m.l^{-1}$	(Br_2) $m.l^{-1}$	k_{exp} $l.m^{-1}.sec^{-1}$	$\bar{k}_{exp}$
0,1	de $8,43.10^{-7}$	$18,8.10^{-7}$	$8,52.10^5$	
	à $3,05.10^{-7}$	à $7,85.10^{-7}$	7,44	
			7,40	
			8,41	
			8,43	$7,42.10^5$
			6,32	
			6,41	
			6,43	
0,2	de $7,12.10^{-7}$	$17,7.10^{-7}$	$9,1.10^5$	
	à $2,66.10^{-7}$	à $7,62.10^{-7}$	10,1	
			10,2	
			9,3	
			11,5	
			10,3	
			10,9	$10,2.10^5$
			9,9	
			9,7	
			10,2	
			11,4	
			10,0	

ALLYLBENZENE

(LiBr) $m.l^{-1}$	(Oléfine) $m.l^{-1}$	(Br_2) $m.l^{-1}$	k_{exp} $l.m.^{-1}sec^{-1}$	$\bar{k}_{exp}$
0,1	$5,8.10^{-7}$ à $2,10.10^{-7}$	$16,10^{-7}$ à $6,2.10^{-7}$	$1,39.10^5$	
			1,38	
			1,41	
			1,21	
			1,18	$1,30.10^5$
			1,26	
			1,27	
			1,30	
0,2	de 6.10^{-7} à $2,50.10^{-7}$	16.10^{-7} à $6,5.10^{-7}$	$2,23.10^5$	
			2,31	
			2,27	
			2,25	
			2,35	
			2,05	
			2,08	
			2,02	$2,14.10^5$
			2,05	
			2,07	
			2,12	
			2,09	
			2,08	
			2,07	

PENTENE-1

(LiBr) $m.l^{-1}$	(Oléfine) $m.l^{-1}$	(Br_2) $m.l^{-1}$	k_{exp} $l.m^{-1}sec^{-1}$	$\bar{k}_{exp}$
0,075	de $7,57.10^{-7}$ à $4,05.10^{-7}$	$17,6.10^{-7}$ à $6,75.10^{-7}$	$9,5.10^5$	
			9,9	
			8,1	
			7,9	
			7,6	
			9,2	$8,7.10^5$
			8,8	
			8,9	
			8,5	
			8,6	
0,125	de $6,82.10^{-7}$ à $2,51.10^{-7}$	$16,3.10^{-7}$ à $7,47.10^{-7}$	$11,0.10^5$	
			10,8	
			11,1	
			8,8	
			9,0	
			8,9	
			10,3	$9,9.10^5$
			9,1	
			9,7	
			10,3	
			10,1	
			9,7	

$C_2H_5O-CH_2-CH=CH_2$

(Oléfine) $m.l^{-1}$	(Br_2) $m.l^{-1}$	k_{exp} $l.m^{-1}sec^{-1}$	
$12,81.10^{-3}$ à $7,52.10^{-3}$	3.10^{-3} à 4.10^{-3}	$2,31.10^{1}$	
		2,26	
		2,28	
		2,23	$2,25.10^{1}$
		2,19	
		2,23	
		2,26	
		2,24	

II/ Identification des produits de la réaction de bromation dans CF_3CO_2H.

II.1/ Identification des produits dans CF_3CO_2H pur.

L'identification des produits de la réaction de bromation dans CF_3CO_2H a été effectuée sur cinq alcènes allyliques $R-CH_2-CH=CH_2$, couvrant une gamme de réactivité de 8 unités logarithmiques observée lors de l'étude cinétique: les plus réactives, R= $CH_3-(CH_2)_2-$, CH_3-CH_2-, deux alcènes de réactivité intermédiaire, R= Cl- et Br- et l'alcène la moins réactive, R= -CN.

Ces cinq alcènes, en présence de Br_2 dans CF_3CO_2h seul, ne donnent qu'un seul produit de réaction correspondant à l'addition de 2 atomes de Br sur les deux atomes de carbone de la double liaison :

$$R-CH_2-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{CF_3CO_2H} R-CH_2-CH(-Br)-CH_2(-Br)$$

R= $CH_3-(CH_2)_2-$, CH_3-CH_2-, Cl-, Br-, CN-.

La procédure utilisée a été la même pour les cinq alcènes étudiés:

à 0,1 mole de Br_2 dans CF_3CO_2H est ajouté très lentement 0,1 mole d'alcène à température ambiante (durée de l'addition 3 à 4 ^{h}). Cet ordre d'addition a été adopté pour éviter une réaction, même lente, de CF_3CO_2H sur l'alcène.Après l'addition, CF_3CO_2H est neutralisé par de la soude 10 N en présence d'héliantine pour rester en milieu légèrement acide (ph 3 - 4,5) et éviter ainsi une réaction de solvolyse du produit dibromé.

Après neutralisation, le milieu réactionnel est extrait en trois fois avec environ 200 cc d'éther éthylique. La phase éthérée est séchée sur sulfate de sodium et chlorure de calcium pendant environ 12^h.

La chromatographie de la phase éthérée, effectuée sur un appareil Varian Aerograph série 1400 avec colonnes DEGS 10 pieds 15% et SE 30 10 pieds 10% , ne révèle, dans tous les cas, qu'un seul produit de réaction entre le brome et l'alcène.

Une diminution d'un facteur de 10 des concentrations initiales de bromure d'allyle et de brome ne modifie pas la nature du produit formé à concentration plus élevée.

Le produit, pur ou dans la phase éthérée est ensuite caractérisé par RMN, Spectrographie de Masse, Infra-Rouge et par sa température d'ébullition.

Nous donnons ci-dessous les détails de l'identification des produits de bromation dans CF_3CO_2H des alcènes étudiés.

- Hexène-1, n $C_3H_7-CH_2-CH=CH_2$ -

-Spectre de masse

Les pics moléculaires (M = 242 pour les deux Br 79) sont très peu importants. Par contre, deux pics d'intensité importante et égale, se manifestent à M = 163 et 165. Ces pics peuvent correspondre aux intermédiaires ioniques suivants :

$$n\ C_3H_7-CH_2-\underset{Br}{CH}-CH_2 \quad , \quad C_2H_5-\underset{Br}{} \quad , \text{ etc..}$$

-Infra-Rouge

Outre les bandes d'absorption des vibrations de valence et de déformation des liaisons C-H, C-C et du squelette hydrocarboné, deux bandes importantes à 645 et 575 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence de la liaison C-Br .

-RMN

Le spectre se présente de la façon suivante:

- 1 triplet centré à 1 ppm
- 1 multiplet centré à 1,5 ppm
- 1 - - 2 ppm
- 1 - - vers 3,9 ppm

L'intétration des trois premiers massifs correspond à 9 protons, alors que l'intégration du dernier multiplet correspond à 3 protons.

Ce spectre, déplacements chimiques et intégration, est conforme à la formule $CH_3-(CH_2)_3-CH(-Br)-CH_2(-Br)$.

-Constantes Physiques

T_{eb} = 82°c sous 13 mms Hg. Les températures d'ébullition reportées dans la littérature (Bellstein) sont les suivantes :

- 82-83°c sous 11 mms Hg
- 77-78°c - 15 -
- 87°c - 16 -
- 90°c - 18 -

La température d'ébullition expérimentale correspond à celle du dibromo-1,2 hexane et non à celle du dibromo-1,4 hexane (94-97°c sous 10 mms Hg et 106-108°c sous 15 mms Hg)

- Pentène-1, $C_2H_5-CH_2-CH=CH_2$ -

La température d'ébullition obtenue, 66°c sous 12 mms correspond à celle du dibromo-1,2 pentane (Littérature 68°c sous 12 mms- Bellstein). La t_{eb} du dibromo-1,4 pentane est de 101-102°c sous 20 mms Hg et 198-200°c sous 753 mms Hg (Bellstein).

- Chlorure d'allyle, $Cl-CH_2-CH=CH_2$ -

-Spectre de masse

Le multiplet des pics moléculaires correspond à la formule $CH_2(-Cl)-CH(-Br)-CH_2(-Br)$ (M = 234 pour Br= 79 et Cl= 35 à 240 pour Br=81 et Cl=37)

-Infra-Rouge

Outre les vibrations de valence et de déformation des liaisons C-H, C-C et du squelette hydrocarboné, on note la présence de bandes d'absorption à 570, 650 et 725 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence de la liaison C-Br et C-Cl. Aucune bande d'absorption dans la zone des carbonyles C=O, pouvant correspondre à un produit d'addition mixte $R-CO_2-CF_3$, n'est décelée.

-RMN

Le spectre ne présente que 2 multiplets centrés à 3,9 et 4,3 ppm, ce dernier sous la forme d'un quintuplet. Ce spectre est conforme à la formule $CH_2-(Cl)-CH(-Br)-CH_2(-Br)$.

-Constantes Physiques

T_{eb} 58°c sous 4 mms Hg (Bellstein, 78°c sous 16 mms Hg et 195-200°c sous 760 mms Hg).

-Bromure d'allyle, $Br-CH_2-CH=CH_2$ -

-Spectre de masse

Le multiplet des pics moléculaires , M = 278 à 284 (Br 79 et 81) correspond à la formule $CH_2-(Br)-CH(Br)-CH_2-(Br)$.

-Constantes physiques

T_{eb} 80-81°c sous 7 mms Hg et 85°c sous 9-10 mms (Bellstein 97°c sous 12 mms Hg, 102-103°c sous 17 mms, 103-104°c sous 20 mms)

-Butène nitrile, $CN-CH_2-CH=CH_2$ -

-RMN

Le spectre du produit se présente sous la forme d'un doublet à 3,3 ppm et

d'un multiplet centré à 4,1 ppm. Ce spectre est compatible avec la formule CH_2-(CN)-CH-(Br)-CH_2(-Br)
(a) (b) (c) (a et b, multiplet, intégration 3 H, c,doublet, intégration 2 H).

-C^tes physiques

T_{eb} 120°c sous 7 mms Hg (Bellstein 124-126°c sous 8 mms, 138-139°c sous 20 mms Hg).

II.2/ Identification des produits de la réaction de bromation du Chlorure d'allyle dans CF_3CO_2H en présence de LiCl.

Cette identification a été éffectuée à trois concentrations de LiCl = 0,1 $m.l^{-1}$, 0,5 et 1 $m.l^{-1}$.

A 100 cc de CF_3CO_2H contenant le chlorure de lithium, à une des trois concentrations et 0,1 mole de Br_2, est ajouté très lentement (durée de l'addition 3 à 4^h)le chlorure d'allyle. Ceci, d'une part pour éviter une addition de CF_3CO_2H sur l'alcène et d'autre part pour que la concentration de LiCl soit très supérieure à celle du chlorure d'allyle.

Comme pour l'identification des produits dans CF_3CO_2H pur, le milieu réactionnel est neutralisé à ph légèrement acide (3,5 - 4) puis extrait à l'éther. La phase éthérée , séchée sur $CaCl_2$ et Na_2SO_4 est chromatographi sur deux colonnes DEGS 10 pieds 15% et SE 3 0 10 pieds 10%.

Outre l'éther, le chromatogramme se compose uniquement de 2 pics, 1 et 2. Le pic le plus important, 2, ayant le temps de rétention le plus élevé correspond exactement à celui de Cl-CH_2-CH(-Br)-CH_2(-Br), synthétisé précédemment. Le temps de rétention de ce dernier composé est en effet exactemei celui du pic 2 .

La phase éthérée, après chromatographie, est débarassée de l'éther puis analysée par spectrographie de masse . Outre le multiplet correspondai à CH_2-(Cl)-CH(-Br)-CH_2(-Br), (M = 234 pour Br= 79 et Cl= 35 à M = 240 pour Br= 81 et Cl= 37), le spectre révèle un multiplet correspondant au composé CH_2(-Cl)-CH(-Cl)-CH_2(-Br) ou CH_2(-Cl)-CH(-Br)-CH_2(-Cl), (M de 190 à 196).

La réaction de bromation dans CF_3CO_2H du chlorure d'allyle en présence de LiCl conduit donc uniquement à deux composés dibromés DB et chlorobromés CB :

$$CH_2(-Cl)-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow[LiCl]{CF_3CO_2H} \begin{matrix} CH_2(-Cl)-CH(-Br)-CH_2(-Br) \\ CH_2(-Cl)-CH(-Cl)-CH_2(-Br) \end{matrix}$$

Les chromatogrammes permettent d'obtenir, par intégration des pics, le rapport des concentrations des composés chlorobromés CB et dibromés DB en fonction de la concentration de LiCl (Tableau IV).

Tableau IV

Rapport des concentrations des composés CB et DB en fonction de la concentration de LiCl.

(CB) / (DB)	$(LiCl)_{m.l^{-1}}$
0,397	1
0,214	0,5
0,075	0,1

II.3/ Stéréochimie de la réaction de bromation dans CF_3CO_2H des Butènes-2 cis et trans.

Par la même procédure que précédemment, un seul produit est obtenu par réaction de Br_2 dans CF_3CO_2H sur, respectivement, le butène-2 cis et le butène-2 trans.

Le butène-2 cis conduit aux deux thréo d,l 2,3 dibromobutane et le butène-2 trans conduit au méso 2,3 dibromobutane.

Deux échantillons de thréo d,l et méso 2,3 dibromobutane, préparés indépendamment dans CH_2Cl_2 à -50°c, sont injectés séparemment et ensemble en chromatographie (SE 30, 10' , Inj. 220°c, Colonne 130°c , Détecteur 215°c)

Les deux isomères sont très bien séparés, le temps de rétention de l'isomère thréo étant supérieur à celui du méso.

Les temps de rétention obtenus dans nos conditions par la réaction du cis-butène 2 et du trans-butène 2 sont exactement ceux respectivement des thréo d,l 2,3 dibromobutane et du méso 2,3 dibromobutane.

RMN

-Spectre obtenu à partir du cis-butène-2 =

-1 doublet à 1,8 ppm

-1 multiplet à 4,4 ppm

Le rapport de l'intégration du doublet et du multiplet est de 3,1 (193 / 62).

Ce spectre est absolument identique à celui de l'échantillon du thréo d,l 2,3 dibromobutane.

-Spectre obtenu à partir du trans-butène-2 :

-1 doublet à 1,9 ppm

-1 multiplet à 4,1 ppm

Le rapport de l'intégration du doublet et du multiplet est de 2,9.

Ce spectre est absolument identique à celui de l'échantillon du méso 2,3 dibromobutane.

ANNEXE

Extrait du *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1972, n° 9, p. 3336

N° 523. — Réactivité des composés éthyléniques : Réaction de bromation. XXXIII. — Modification du mécanisme réactionnel dans l'acide trifluroacétique.

par Manfred RAU (*), Pierre ALCAIS (**) et Jacques-Émile DUBOIS (***).

(Laboratoire de chimie organique physique de l'Université de Paris VII, associé au CNRS, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75-Paris, 5e.)

(Manuscrit reçu le 6.3.72.)

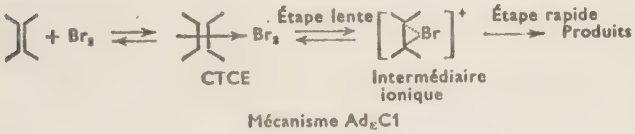
Par une étude de réactivité d'alcènes allyliques $R - CH_2 - CH = CH_2$ (rapport de 10^8 des constantes de vitesse de $R - = C_2H_5$ à $R = - CN$) dans l'acide trifluoroacétique, un des solvants les plus ionisants, on met en évidence un abaissement de l'ordre de 10^2 à 10^3 des constantes de vitesse par rapport aux valeurs calculées par la relation log k_{Br_2}/Y définie pour des solvants nucléophiles.

En accord avec les résultats cinétiques, on interprète les écarts par un changement de l'étape déterminante du mécanisme Ad_EC1, addition électrophile d'ordre un par l'intermédiaire d'un complexe de transfert de charge évolutif, proposé pour les solvants nucléophiles.

L'étape déterminante, dans ce solvant très peu nucléophile, au lieu d'être la formation de l'intermédiaire ionique (Ad_EC1, *f*) serait la disparition de celui-ci (Ad_EC1, *d*).

Introduction.

De précédentes études cinétiques ont permis d'établir au laboratoire un mécanisme réactionnel, Ad_EC1, pour la réaction de bromation d'alcènes dans les solvants hydroxylés :



Mécanisme Ad_EC1

Suivant ce mécanisme (1 *a*, *b*, *c*), l'étape lente de la réaction est une ionisation unimoléculaire d'un Complexe de Transfert de Charge Évolutif — CTCE — en intermédiaire ionique, les nucléophiles réagissant rapidement sur cet intermédiaire ionique pour former les produits de la réaction (****).

De ce fait, il a été impossible jusqu'à présent d'étudier par une méthode cinétique les étapes consécutives à la formation de l'intermédiaire ionique, en particulier, les étapes de formation des produits de la réaction.

Pour pouvoir mettre en évidence directement les étapes ultérieures du mécanisme, il faut se placer dans des conditions expérimentales telles que la vitesse de ces étapes soit fortement diminuée, jusqu'à devenir inférieure à celle de la formation de l'intermédiaire ionique.

La première condition à remplir doit être de faire une étude en l'absence de tout nucléophile ajouté au milieu puisque nous savons que ceux-ci réagissent rapidement sur l'intermédiaire ionique.

La deuxième condition à remplir est celle d'utiliser un solvant le moins nucléophile possible tout en étant très ionisant. Ceci pour diminuer la vitesse relative de réaction avec les nucléophiles de l'intermédiaire ionique et de sa formation.

Ce solvant devra être encore moins nucléophile que l'acide acétique puisque dans ce dernier l'étape déterminante reste la formation de l'intermédiaire ionique.

Des solvants ionisants très acides et suffisamment peu nucléophiles tels que FSO_3H, SbF_5 ont été utilisés pour étudier *in situ* des ions carbonium (2 *a*, *b*) et bromonium (2 *c*, *d*, *e*) en particulier : dans SbF_5, la durée de vie de l'ion bromonium, postulé pour la réaction de bromation, est suffisante pour permettre l'enregistrement d'un spectre RMN et par conséquent l'identification de sa structure.

Pour cette première étude cinétique, nous avons porté notre choix sur l'acide trifluoroacétique, CF_3CO_2H, puisque outre les caractéristiques définies précédemment (3), la vitesse de protonation des oléfines y est très lente (4) comparativement à celle de la bromation.

2 publications récentes mettent en évidence le pouvoir nucléophile particulièrement faible de CF_3CO_2H comparativement aux solvants usuellement utilisés.

Les constantes de vitesse ($k^{3,2}$, $M^{-1/2}\ s^{-1}$) des solvants suivants, considérés comme nucléophiles, avec l'ion tétraméthylène-chloronium dans SO_2 à — 65,6 °C sont respectivement :

HCO_2H, $5,6 \times 10^{-2}$, ClH_2CO_2H, $4,1 \times 10^{-2}$, $ClCH_2CO_2H$, $4,2 \times 10^{-3}$, Cl_2CHCO_2H, $2,3 \times 10^{-4}$, CF_3CO_2H, $8,7 \times 10^{-6}$

(P. E. PETERSON et F. J. WALLER, *J. amer. chem. Soc.*, 1972, **94**, 991).

Une échelle des pouvoirs nucléophiles des solvants montre que de ceux-ci, CF_3CO_2H est celui qui a le plus faible pouvoir nucléophile : les valeurs sont voisines de 0 pour C_2H_5OH, H_2O, CH_3OH, — 2,05 pour ClH_2CO_2H et HCO_2H environ — 5,5 pour FSO_3H et — 5,55 pour CF_3CO_2H.

(T. W. BENTLEY, F. L. SCHADT et P. V. R. SCHLEYER, *J. amer. chem. Soc.*, 1972, **94**, 994).

Ces conditions d'études devraient donc limiter l'intervention de nucléophiles au seul ion bromure formé simultanément avec l'intermédiaire ionique, par rupture de la liaison Br — Br suivant :

L'objectif de cette étude, mise en évidence des étapes postérieures à celle de la formation de l'intermédiaire ionique est conditionné par une modification du mécanisme réactionnel. Pour déceler une telle modification, les constantes de vitesse expérimentales de bromation dans CF_3CO_2H d'alcènes allyliques $R - CH_2 - CH = CH_2$ seront comparées aux constantes de vitesse calculées sur la base des relations « Réactivité-Pouvoir ionisant », obtenues précédemment dans notre laboratoire pour des solvants à caractère nucléophile (1 *a*, *b*, *c*).

(*) Cet article fera partie de la Thèse de Doctorat d'État de M. RAU Manfred.

(**) Laboratoire de Dynamique Chimique, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75-Paris, 5e.

(***) A qui doivent être demandés les tirés à part.

(****) Les nucléophiles conditionnent la nature des produits de la réaction : formation d'un produit dibromé par réaction sur l'intermédiaire ionique du bromure soit présent en solution, soit formé par dissociation de Br_2, soit d'un produit d'addition mixte par réaction du solvant ou d'autres nucléophiles sur cet intermédiaire ionique.

Résultats.

Toutes les constantes de vitesse notées k_{Br_2} correspondent à la réaction d'addition du brome seul sur les alcènes, dans CF_3CO_2H, en l'absence de tout sel, bromure en particulier (tableau I).

TABLEAU I

Valeurs expérimentales des constantes de vitesse de bromation dans CF_3CO_2H.

R, substituant de $R-CH_2-CH=CH_2$	k_{Br_2} (*a*) ($l.m^{-1}.s^{-1}$)	Méthode (*b*)
CH_3-CH_2-	$6{,}9.10^5$	CA
CH_3-	$4{,}83.10^5$	CA
H—	$2{,}2.10^5$	CA
$(CH_3)_3C-$	$1{,}4.10^5$	CA
C_6H_5-	$4{,}6.10^4$	CA
HO—	$7{,}0.10^1$	SC, CA
C_2H_5-O-	$2{,}25.10^1$	SC
Br^-	$1{,}87.10^1$	SC
Cl—	$1{,}75.10^1$	SC, CA (*c*)
CH_3-CO_2-	3,33	SC, CA
CN—	$6{,}66.10^{-2}$	SC

(*a*) 25° = C, $[Br^-] = 0$.
(*b*) CA méthode couloampérométrique, SC méthode spectrocinétique.
(*c*) Cf. partie expérimentale.

$$R-CH_2-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow \text{Produits}$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport au brome et à l'oléfine, la constante k_2 de l'expression $-\frac{d}{dt}[Br_2] = k_2[Ol][Br_2]$ étant strictement indépendante de l'avancement de la réaction.

2 méthodes, couloampérométrique (5) et spectrocinétique (6) ont été utilisées conjointement pour couvrir l'ensemble du domaine de réactivité des oléfines étudiées.

La méthode couloampérométrique nécessitant la présence de bromure pour la production électrolytique du brome, la dépendance linéaire de la constante de vitesse en fonction de la concentration de LiBr (plus soluble que NaBr dans CF_3CO_2H) permet une détermination précise de k_{Br_2} à $[Br^-] = 0$.

Par la méthode spectrocinétique, les constantes de vitesse k_{Br_2} ont été obtenues directement en absence de sel. Pour les oléfines dont la réactivité peut être mesurée par les 2 méthodes, les constantes de vitesse sont identiques à celles obtenues par extrapolation à $[Br^-] = 0$ mesurées par couloampérométrie (*).

La faible valeur de la constante K de l'équilibre $Br_2 + Br^- \rightleftarrows Br_3^-$ dans CF_3CO_2H ($K_{CF_3CO_2H} \sim 0{,}9$; $K_{H_2O} = 15{,}8$; $K_{CH_3CO_2H} = 150$ à 25 °C) permet d'assimiler la constante de vitesse exp. à k_{Br_2}, constante de vitesse d'addition du brome sur l'oléfine (7).

Les faibles valeurs des constantes de vitesse d'addition de CF_3CO_2H sur les alcènes (tableau II) excluent une compétition avec la réaction d'addition du brome.

TABLEAU II

Constantes de vitesse d'addition de CF_3CO_2H *et de bromation dans* CF_3CO_2H.

Oléfine	k (s^{-1}) Addition CF_3CO_2H	k_{Br_2} ($l.m^{-1}.s^{-1}$) (*c*) Addition Br_2 dans CF_3CO_2H
$CH_2=CH-(CH_2)_2-CH_3$	$11{,}4.10^{-4}$ (*a*)	$6{,}90.10^5$
$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	12.10^{-4} (*a*)	$4{,}83.10^5$
$CH_2=CH-CH_2-C(CH_3)_3$ ...	84.10^{-6} (*b*)	$1{,}40.10^5$

(*a*) Réf. (4*b*) constante de vitesse mesurée à 60 °C.
(*b*) Réf. (4*a*) constante de vitesse mesurée à 35 °C.
(*c*) Ce travail, constantes de vitesse à 25 °C, $[Br^-] = 0$.

Discussion.

Les valeurs des constantes de vitesse de bromation dans CF_3CO_2H peuvent être calculées sur la base de la dépendance linéaire et de la valeur de la pente, voisine de l'unité, observées pour des solvants nucléophiles (**) de la réactivité log k_{Br_2} en fonction de Y (1), pouvoir ionisant du solvant, défini à partir de la solvolyse du chlorure de tertiobutyl.

De la comparaison des valeurs ainsi calculées et expérimentales (tableau III), il ressort clairement que les résultats obtenus dans CF_3CO_2H ne peuvent s'interpréter sur la base de ceux obtenus dans des solvants nucléophiles :

TABLEAU III

Valeurs calculées et exp. des constantes de vitesse de bromation dans CF_3CO_2H.

R (*a*) de $R-CH_2-CH=CH_2$	CF_3CO_2H k_{Br_2} (calculées) $l.m^{-1}.s^{-1}$	CF_3CO_2H (*b*) k_{Br_2} (exp.) $l.m^{-1}.s^{-1}$
CH_3-CH_2-	$3{,}2.10^8$	$6{,}9.10^5$
H—	$5{,}0.10^7$	$2{,}2.10^5$
$(CH_3)_3C-$	$4{,}0.10^7$	$1{,}4.10^5$
C_6H_5-	$1{,}6.10^7$	$4{,}6.10^4$
Cl—	$4{,}0.10^4$	$1{,}75.10^1$

(*a*) Les effets inducteurs des substituants hétéroatomiques pouvant être fortement modifiés par CF_3CO_2H (par formation de liaison hydrogène notamment), seuls les substituants dont les effets inducteurs sont insensibles à ce solvant (4 et 9) ont été retenus ici.
(*b*) Valeurs déterminées lors de ce travail.

alors que la relation est satisfaisante pour des solvants peu nucléophiles tels que CH_3CO_2H ou HCO_2H, elle ne l'est pas pour CF_3CO_2H puisque les valeurs expérimentales des constantes de vitesse sont inférieures de 10^2 à 10^3 aux valeurs calculées.

Par conséquent, le mécanisme de la réaction de bromation dans CF_3CO_2H présente une différence avec celui régissant la réaction dans les solvants à caractère nucléophile.

Avant d'attribuer les écarts entre les constantes de

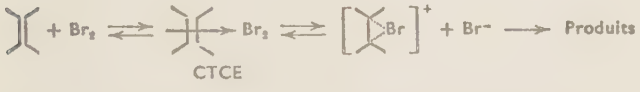
(*) Cette concordance montre que BrH dont la formation éventuelle à partir de Br^- dans CF_3CO_2H a été notée par Eaborn et coll. (*J. chem. Soc.* (B), 1966, p. 613) n'a pas d'influence sur les valeurs des constantes de vitesse extrapolées à $[Br^-] = 0$.

(**) La relation linéaire log $k_{Br_2} = 1{,}16\,Y + 5{,}40$ (k_{Br_2} en $l.m^{-1}.mn^{-1}$) rend compte de la réactivité du pentène-1 dans 15 solvants ($-3{,}30 \leqslant Y \leqslant +3{,}49$), le solvant le plus ionisant étant H_2O, solvant nucléophile. Pour les autres structures, étudiées dans H_2O et CH_3OH (8), la pente de la réactivité en fonction de Y est également voisine de l'unité. La valeur du pouvoir ionisant Y de CF_3CO_2H ($Y \geqslant 4{,}2$) est calculée à partir des études cinétiques de solvolyse de Winstein et coll. (3*d*,*e*). Cette valeur est supérieure à celle de tout solvant étudié jusqu'à présent.

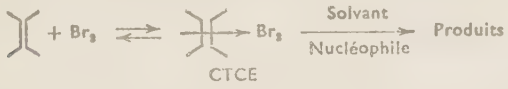
vitesse calculées et expérimentales à une modification du mécanisme réactionnel dans CF_3CO_2H, nous examinerons une première hypothèse se référant au mécanisme de la réaction de bromation dans les solvants hydroxylés à caractère nucléophile.

1. — Réaction bimoléculaire des nucléophiles avec le CTCE.

Dans un solvant aussi peu nucléophile que CF_3CO_2H, le CTCE, formé dans un prééquilibre rapide entre le brome et l'oléfine s'ionise unimoléculairement en intermédiaire ionique :



Par contre, on pourrait admettre une réaction bimoléculaire des solvants hydroxylés à caractère nucléophile tels H_2O, CH_3OH avec le CTCE, conduisant directement aux produits, sans intermédiaire ionique :



Bien que ce mécanisme, déjà envisagé sous la forme Ad_EC2 ait été écarté sur la base de plusieurs résultats cinétiques (1 *a*, *c*), nous examinerons cependant cette hypothèse puisqu'elle pourrait *a priori* expliquer les écarts précédemment observés.

Du fait de cette réaction bimoléculaire sur le CTCE, la réactivité est fonction du pouvoir nucléophile du solvant. Dans CF_3CO_2H, très peu nucléophile, les constantes de vitesse sont donc considérablement abaissées comparativement à des solvants à caractère nucléophile marqué.

Cette interprétation a été proposée et vérifiée pour la réaction de solvolyse (*). Les états de transition de ces 2 mécanismes sont différents.

Dans CF_3CO_2H, la charge de l'état de transition correspondant à l'ionisation unimoléculaire du CTCE en intermédiaire ionique est répartie entre la molécule d'oléfine et celle de brome.

Dans un solvant à caractère nucléophile, suivant le mécanisme bimoléculaire, cette charge est répartie entre la molécule d'oléfine, de brome et du nucléophile.

Cette différence doit se traduire par une modification importante de la constante de réaction dans CF_3CO_2H comparativement à celles mesurées dans des solvants nucléophiles.

Un large effet de structure a donc été effectué (tableau I) pour comparer les valeurs des constantes de réaction dans CF_3CO_2H et les solvants à caractère nucléophile.

L'ensemble des constantes de vitesse couvrent un domaine expérimental de réactivité $D_e = 8$ (— 2,2) (*) et vérifient une relation linéaire d'énergie libre du type C/A (**) réactivité-structure :

$$\log k_{Br_2} = \log k_{Br_2}^{\circ} - 8{,}4\ \sigma_I.$$

Les valeurs de σ_I des substituants hétéroatomiques, modifiées par CF_3CO_2H, déterminées cinétiquement dans ce travail (à partir de la relation précédente) sont en bon accord avec celles obtenues par R. W. Taft (9 *a* et 4 *a*) à partir des mesures de RMN (tableau IV).

TABLEAU IV

Valeurs des effets inducteurs des substituants hétéroatomiques dans CF_3CO_2H et dans les solvants nucléophiles.

Substituants	σ_I CF_3CO_2H nos mesures cinétiques	σ_I CF_3CO_2H TAFT (9*a*) RMN	σ_I solvants (9*a*) nucléophiles
HO —	0,395	—	0,25
C_2H_5 — O —	0,45	0,51	0,25
CH_3 — CO_2 — ...	0,55	0,60	0,39
CN —	0,855	0,74	0,56

Cet accord confirme la valeur de la constante de réaction dans CF_3CO_2H, ρ_I (CF_3CO_2H) = — 8,4, alors que les valeurs des constantes de réaction, pour les mêmes composés dans H_2O et CH_3OH sont respectivement de — 7,3 et — 6,9 (8).

Ce résultat contraste fortement avec la réaction de solvolyse de systèmes secondaires puisque le passage d'un mécanisme à caractère unimoléculaire (dans CF_3CO_2H) à un caractère bimoléculaire (dans CH_3CO_2H) multiplie par un facteur voisin de 3 la constante de réaction (tableau V) (11).

TABLEAU V

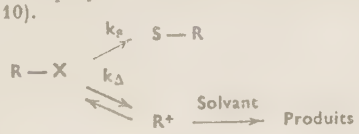
Valeurs des constantes de réaction ρ_I dans différents solvants pour la bromation et la solvolyse.

Solvant	Bromation (8)	Solvolyse (11)
CF_3CO_2H	— 8,4	— 15,7
H_2O	— 7,3	—
HCO_2H	—	— 7,79
CH_3CO_2H	— 6	— 5,72
CH_3OH	— 6,9	—

D'autre part, de faibles variations analogues des constantes de réaction ont été observées pour la bromuration de polyméthylbenzènes dont le mécanisme fait intervenir la formation d'un intermédiaire ionique σ (12 *a*, *b*).

Ainsi, la variation relativement faible de la constante de réaction de bromation lorsque les caractéristiques du solvant sont si fortement modifiées conduit à écarter cette première hypothèse : les écarts observés ne sont pas dus à une réaction bimoléculaire avec le CTCE des solvants hydroxylés nucléophiles, ce qui confirme la validité du

(*) La compétition de 2 mécanismes unimoléculaire (constante de vitesse k_Δ) et bimoléculaire (assistance par le solvant, constante de vitesse k_s) a été proposée et vérifiée pour la réaction de solvolyse (3*c*,*d*,*e* et 10).



La constante de vitesse k_t, fonction du pouvoir ionisant et du pouvoir nucléophile du solvant peut alors être plus élevée dans un solvant nucléophile et peu ionisant (assistance nucléophile prépondérante) que dans un solvant ionisant et peu nucléophile (assistance défavorisée). Ainsi, la constante de vitesse k_t de solvolyse du *n*-PrOT, est de $19{,}5.10^{-6}$ s^{-1} dans EtOH, $0{,}61.10^{-6}$ dans CH_3CO_2H, $13{,}2.10^{-6}$ dans HCO_2H et $1{,}69.10^{-6}$ dans CF_3CO_2H (3*e*).

(*) Domaine expérimental de réactivité $D_e = 8$ (— 2,2).
Le chiffre 8 correspond au $\log_{10}$ du rapport des constantes de vitesse du composé le plus réactif (pentène-1) et le moins réactif (butène-nitrile) pour la population d'oléfines étudiée. Le chiffre — 2,2 correspond au $\log_{10}$ de la constante de vitesse du composé le moins réactif.

(**) Relation entre les valeurs d'une variable de comportement C (réactivité) et les valeurs d'un paramètre d'action A (effet inducteur).

mécanisme Ad_EC1 et l'intervention d'un intermédiaire ionique dans ces solvants.

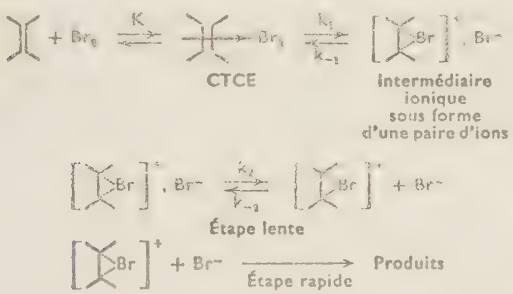
Les écarts observés conduisent alors à formuler une deuxième hypothèse basée sur une modification du mécanisme usuel, dans l'acide trifluoroacétique.

2. — Modification de l'étape déterminante du mécanisme de la bromation dans CF_3CO_2H.

L'étape déterminante dans CF_3CO_2H n'est plus celle de l'ionisation du CTCE en intermédiaire ionique mais une étape postérieure à celle de la formation de l'intermédiaire ionique.

2 cas peuvent être envisagés en accord avec l'équation cinétique et le caractère associant de CF_3CO_2H (13).

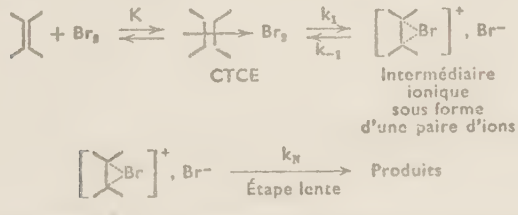
a) L'ionisation du CTCE conduit à un intermédiaire ionique sous forme d'une paire d'ions. Cette paire d'ions se dissocie au cours d'une étape lente, déterminante, en ions libres. L'ion bromure Br^- ainsi libéré réagit rapidement sur l'intermédiaire ionique, selon le schéma :



L'expression de la constante de vitesse calculée, k_t (*), est fonction de la constante de vitesse élémentaire de dissociation de la paire d'ions en ions libres, k_2 :

$$k_t = k'_1 \frac{k_2}{k_2 + k_{-1}}.$$

b) L'intermédiaire ionique, sous forme de paire d'ions, réagit en une seule étape, lente, sans se dissocier pour former les produits de la réaction :



L'expression de la constante de vitesse k_t est fonction de la constante de vitesse élémentaire k_N de formation des produits :

$$k_t = k'_1 \frac{k_N}{k_N + k_{-1}}.$$

Une étude en cours de la stéréochimie de la réaction doit permettre de retenir sans équivoque l'un des 2 schémas réactionnels compatibles avec les résultats cinétiques.

En effet, le premier schéma, dissociation lente d'une paire d'ions, doit conduire à un produit d'addition *trans* alors que le deuxième schéma, formation lente du produit d'addition directement à partir de la paire d'ions doit conduire à un produit d'addition *cis*.

L'éventualité d'une réaction lente de CF_3CO_2H sur l'intermédiaire ionique n'est pas retenue puisque les constantes de vitesse expérimentale de bromation k_{exp} sont indépendantes de l'avancement de la réaction.

En effet, une réaction lente de CF_3CO_2H sur l'intermédiaire ionique libérant des ions bromures Br^- aurait pour conséquence de modifier la constante de vitesse expérimentale au cours de la réaction (*).

Les 2 expressions cinétiques précédentes *permettent de rendre compte des écarts observés entre les constantes de vitesse calculées et expérimentales.*

Dans les solvants nucléophiles, du fait de la grandeur des constantes de vitesse des étapes postérieures à la formation de l'intermédiaire ionique, les expressions cinétiques se simplifient en $k_t = k'_1$. Dans CF_3CO_2H, les constantes de vitesse de dissociation k_2 ou de réaction k_N sont faibles devant k_{-1} et par conséquent les expressions $k_2/k_2 + k_{-1}$ ou $k_N/k_N + k_{-1}$ sont très inférieures à l'unité. Ainsi, les constantes de vitesse calculées correspondent aux valeurs de k'_1, constantes de vitesse d'ionisation en intermédiaire ionique, puisque le calcul de ces constantes de vitesse dans CF_3CO_2H a été effectué en supposant une invariance du mécanisme.

Les rapports $k_{Br2}(exp)/k_{Br2}(calc)$ identifiables à k_t/k'_1 permettent de calculer la différence d'énergie entre les étapes de formation de l'intermédiaire ionique, sous forme d'une paire d'ions, et de dissociation de celui-ci ou de la réaction de cet intermédiaire pour former les produits de la réaction, suivant les 2 schémas proposés. Ainsi pour le pentène-1, ce rapport est-il égal à $7,0.10^5/3,2.10^8$ soit $2,2.10^{-3}$. Cette valeur correspond à une différence d'énergie de 3,6 kcal.m^{-1} ou a des rapports des constantes de vitesse de retour et de dissociation k_{-1}/k_2 ou de réaction k_{-1}/k_N, suivant les 2 schémas de 450. Autrement dit, la constante de vitesse de dissociation k_2 ou de réaction k_N de l'intermédiaire, dans l'étape déterminante est 450 fois plus faible que la constante de vitesse de retour k_{-1}.

Il s'avère donc que l'hypothèse d'un changement de l'étape déterminante est en accord avec les résultats obtenus précédemment dans les solvants nucléophiles (formation d'un intermédiaire ionique, relation linéaire log k_{Br2}/Y) et explique les écarts de réactivité observés.

Cette hypothèse explicite d'autre part le rôle de CF_3CO_2H sur le mécanisme de la bromation :

— son grand pouvoir ionisant abaisse la barrière d'énergie de formation de l'intermédiaire ionique (valeurs élevées de k'_1),

— son faible pouvoir nucléophile et dissociant augmente suffisamment la barrière d'énergie de disparition de l'intermédiaire ionique pour que cette étape devienne déterminante.

Ces résultats montrent donc que CF_3CO_2H remplit les conditions nécessaires à l'étude d'étapes ultérieures à la formation de l'intermédiaire ionique du mécanisme de la bromation. Ceci correspond à une réactivité suffisamment faible de ce solvant vis-à-vis des intermédiaires ioniques de la réaction de bromation.

La notation Ad_EC1 a été proposée pour le mécanisme de bromation, l'étape déterminante étant celle de la formation de l'intermédiaire ionique (1 *a*, *b*, *c*). Pour caractériser le changement de cette étape de vitesse déterminante, lorsque l'on passe de solvants à caractère nucléophile à des solvants très peu nucléophiles (CF_3CO_2H), on est conduit à adopter la notation Ad_EC1,*f* (étape de formation de l'intermédiaire ionique déterminante) et Ad_EC1, *d* (étape de disparition de cet intermédiaire ionique déterminante).

Enfin, l'expression composite de la constante de vitesse k_t

(*) L'expression des constantes de vitesse k_t sont obtenues en faisant l'hypothèse de l'état stationnaire sur les intermédiaires ioniques. k'_1 est composite et égal à Kk_1, K étant la constante du prééquilibre rapide de formation du CTCE et k_1 la constante élémentaire d'ionisation du CTCE. L'effet de solvant sur la constante d'équilibre K est négligeable (1*a*).

(*) Les premières études de produits de réaction confirment cette conséquence cinétique : seuls des produits d'addition dibromés ont été mis en évidence.

montre qu'une relation globale de la réactivité dans l'ensemble des solvants ne peut s'exprimer simplement en fonction du seul pouvoir ionisant Y du solvant. Une telle relation a été mise en évidence dans des solvants nucléophiles du fait que l'étape déterminante est celle de l'ionisation en intermédiaire ionique. Dans des solvants peu nucléophiles tel CF_3CO_2H, la réactivité est fonction non seulement du pouvoir ionisant Y du solvant mais aussi de paramètres tels que pouvoir dissociant et nucléophile.

Partie expérimentale.

1) *Purification des produits.*

Toutes les oléfines allyliques utilisées sont commerciales (« Phillips », « K and K », « Light », « Eastman », « Prosynor »). Pour leur utilisation, celles-ci ont été récupérées par CPV (Aerograph A 700 Autoprep et A 90) à un degré de pureté supérieur à 99,8 %.

2) *Mesure des constantes de vitesse.*

Pour trois oléfines, acétate d'allyle $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CO_2CH_3$, alcool allylique $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OH$, et chlorure d'allyle $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Cl$ la réactivité a été mesurée par la méthode couloampérométrique et spectrocinétique. Les valeurs des constantes de vitesse obtenues sont identiques aux erreurs expérimentales près, ce qui justifie leur utilisation conjointe. Dans les tableaux VI et VII sont portées les mesures des constantes de vitesse de bromation du chlorure d'allyle par les deux méthodes, en présence de LiBr à une concentration de 0,2 $m.l^{-1}$ à 25 °C.

La quantité d'eau dans l'ATFA (mesurée par la méthode de K. Fischer), en l'absence de sel est inférieure à 100 mg/kg (de 70 à 100) et en présence de LiBr, inférieure à 700 mg/kg (de 200 à 700).

Les constantes de vitesse de bromation du DiMe-4,4 pentène-1, à 0,2 $m.l^{-1}$ de LiBr, 25 °C, ont été mesurées à différentes valeurs de la quantité d'eau pour évaluer les limites de l'influence de celle-ci. Ces mesures sont reportées sur le tableau VIII.

TABLEAU VI

Détermination de la constante de vitesse de bromation du chlorure d'allyle $CH_2 = CH - CH_2Cl$ à 0,2 $m.l^{-1}$ LiBr, 25 °C par la méthode couloampérométrique.

(Chlorure d'allyle), 10^4 ($m.l^{-1}$)	(Br_2), 10^4 ($m.l^{-1}$)	$k_{(Br_2)}$, 10^{-1} ($l.m^{-1}.s^{-1}$)
2,35	1,22	3,42
»	»	3,42
»	»	3,44
4,65	1,38	3,42
»	»	3,42
»	»	3,30
»	»	3,42
4,75	1,22	3,50
»	»	3,30
»	»	3,32
»	»	3,42

$k_{(Br_2)} = (3,40 \pm 0,10).10^1$.

TABLEAU VII

Détermination de la constante de vitesse de bromation du chlorure d'allyle $CH_2 = CH - CH_2Cl$ à 0,2 $m.l^{-1}$ LiBr, 25 °C par la méthode spectrocinétique.

(Chlorure d'allyle) 10^2 ($m.l^{-1}$)	(Br_2) 10^3 ($m.l^{-1}$)	$k_{(Br_2)}$ 10^{-1} ($l.m^{-1}.s^{-1}$)
1,61	6,2	3,50
1,62	6,1	3,74
1,81	6,3	3,64
1,64	5,7	3,32
2,45	6,0	3,22
2,50	6,0	3,08
1,22	6,0	3,38
1,30	5.5	3,34

$k_{(Br_2)} = (3,41 \pm 0,33).10^{+1}$.

TABLEAU VIII

Constantes de vitesse de bromation du DiMe-4,4 pentène-1 à différentes quantités d'eau dans l'ATFA.

$k_{(Br_2)}$ 10^{-5} ($l.m^{-1}.s^{-1}$)	Quantité d'eau mg H_2O/kg ATFA
2,73	300
2,68	1 000
3,44	5 000
3,58	10 000

Ces valeurs montrent, que dans nos conditions expérimentales, la quantité d'eau n'influe pas sur les constantes de vitesse.

Remerciements.

Nous remercions Monsieur Dugast pour sa collaboration technique qui a permis de mener ce travail à son terme.

Bibliographie.

(1) *a*) F. Garnier et J. E. Dubois, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 3797; — *b*) J. E. Dubois et F. Garnier, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3047; — *c*) J. E. Dubois et F. Garnier, *Chem. Comm.*, 1968, p. 241.

(2) *a*) M. Brookhart, *Ph. d. Thesis*, University of California, Los Angeles, 1968; — *b*) G. A. Olah, *Chem. Eng. News*, 1967, **45**, 77; — *c*) G. A. Olah et J. M. Bollinger, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 4744; — *d*) G. A. Olah et J. M. Bollinger, *J. amer. chem. Soc.*, 1968, **90**, 947; — *e*) G. A. Olah et J. M. Bollinger, *J. amer. chem. Soc.*, 1968, **90**, 6082.

(3) *a*) J. E. Nordlander et W. G. Deadman, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 4409; — *b*) J. E. Nordlander et W. J. Kelly, *J. amer. chem. Soc.*, 1969, **91**, 996; — *c*) A. Diaz, I. Lazdins et S. Winstein, *J. amer. chem. Soc.*, 1968, **90**, 6546; — *d*) A. Diaz et S. Winstein, *J. amer. chem. Soc.*, 1969, **91**, 4300; — *e*) I. L. Reich, A. Diaz et S. Winstein, *J. amer. chem. Soc.*, 1969, **91**, 5635.

(4) *a*) P. E. Peterson et G. Allen, *J. org. Chem.*, 1962, **27**, 2290; — *b*) P. E. Peterson, C. Casey, E. V. P. Tao, A. Agtarap et G. Thompson, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 5163.

(5) J. E. Dubois, P. Alcais et G. Barbier, *J. electrochem. Soc.*, 1964, p. 359.

(6) J. E. Dubois et F. Garnier, *Spectrochim. Acta*, 1967, **23**, 2279.

(7) P. Alcais, F. Rothenberg et J. E. Dubois, *J. Chim. phys.*, 1967, **64**, 1818.

(8) J. E. Dubois et E. Bienvenue, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 6777.

(9) *a*) R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen et G. T. Davis, *J. amer. chem. Soc.*, 1963, **85**, 709; — *b*) P. E. Peterson, D. M. Chevli et K. A. Sipp, *J. org. Chem.*, 1968, **33**, 972.

(10) *a*) A. Diaz, I. L. Reich et S. Winstein, *J. amer. chem. Soc.*, 1969, **91**, 5637; — *b*) C. J. Lancelot et P. V. R. Schleyer, *J. amer. chem. Soc.*, 1969, **91**, 4291. — *c*) C. J. Lancelot, P. V. R. Schleyer, *J. amer. chem. Soc.*, 1969, **91**, 4295.

(11) *a*) P. E. Peterson, R. E. Kelley Jr., R. Belloli et K. A. Sipp, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 5169; — *b*) P. E. Peterson, R. J. Bopp, D. M. Chevli, E. L. Curran, D. E. Dillard et R. J. Kamat, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 5902.

(12) *a*) J. E. Dubois, P. Alcais et F. Rothenberg, *J. org. Chem.*, 1968, **33**, 439; — *b*) J. E. Dubois et F. Rothenberg, à paraître.

(13) M. G. Harriss et J. B. Milne, *Canad. J. Chem.*, 1971, **49**, 1888.